ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

17. BAND, HEFT 1

MIT 20 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1932 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben April 1932

Printed in Germany

Z. physikal. Ch. (B)

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Adolf Hamann und *Hans-Joachim Schumacher*, Die thermische Reaktion zwischen Chlor und Ozon. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 21. 3. 32.)

Wilhelm Büssem und *Fritz Köberich*, Die Entwässerung des Brucits. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 5. 4. 32.)

M. C. Neuburger, Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten von Beryllium. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 5. 4. 32.)

Edith Weyde, W. Frankenburger und *W. Zimmermann*, Über die Licht- und Dunkelreaktionen alkoholischer Kristallviolett-Leukocyanidlösung mit und ohne Cyankalizusatz. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 5. 4. 32.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisseparata, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen, die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, **Manuskripte druckfertig**, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden. **Die Kosten für Korrekturen**, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen oder die mit Zeilen- oder Seitenumbrechung verknüpft sind, **müssen den Herren Autoren belastet werden.** Der Verlag trägt die Korrekturkosten nur bis M. 4.— pro Druckbogen. Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. Joos, Jena, Drevesstrasse 16, bzw.
Herrn Prof. Dr. Simon, z. Zt. Berkeley, Cal. U.S.A.

AM 4. APRIL 1932

VERLOR UNSERE WISSENSCHAFT

IHREN BEGRÜNDER

WILHELM OSTWALD

Valenz- und Deformationsschwingungen mehratomiger Moleküle. III.

Methan, Acetylen, Äthylen und Halogenderivate.

Von

R. Mecke.

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Heidelberg.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 1. 32.)

Zur Diskussion stehen hier die Moleküle C_2H_2 (Molekültypus $Y—X—X—Y$), CH_4 nebst zehn Halogenderivaten (Molekültypus Y_nXZ_m), C_2H_4 (Molekültypus $Y_2X—XY_2$) nebst vier Chlorderivaten. Soweit Raman- und Ultrarot-Messungen vorlagen, liess sich leicht eine Deutung der Spektren bringen. Die Eigenschaften der einzelnen Eigenfrequenzen werden ausführlich diskutiert.

In den früheren Arbeiten[1]) hatte ich versucht, Wege aufzudecken, die vielleicht zu einer vollständigen Analyse der Schwingungsfrequenzen mehratomiger Moleküle und so zur Auswertung des reichhaltigen Materials an Raman- und Ultrarot-Spektren führen können mit dem Endziel einer spektroskopischen Stereochemie. Diese Wege waren gekennzeichnet einmal durch das Bestreben, jede Eigenfrequenz des Moleküls durch einen bestimmten Schwingungstypus zu charakterisieren und dann durch die Forderung, die Grösse solcher Eigenfrequenzen so sicher abzuschätzen, dass ihre richtige Identifizierung im Raman- und Ultrarot-Spektrum gewährleistet werden kann. Ist dieses erreicht, so ist es nicht mehr schwer, daraus dann weitere Schlüsse über den sterischen Aufbau des Moleküls zu ziehen.

Zu diesem Zweck wurde, um nochmals auf das Wesentliche hinzuweisen, zunächst ganz allgemein eine Unterteilung der Eigenfrequenzen in Valenzschwingungen und in Deformationsschwingungen vorgenommen. Bei der bildlichen Darstellung derartiger Schwingungen wurde dann angenommen (ein in erster Näherung immer erreichbarer Grenzfall), dass die Schwingungsrichtung der Aussenatome streng entweder in Richtung der Valenz (ν-Schwingung) oder senkrecht dazu (δ-Schwingung) liegt. Liegt ferner im Molekül mindestens eine Symmetrieachse vor (was in den zur Untersuchung gelangten Molekültypen bisher stets der Fall war), so unter-

[1]) R. Mecke, Z. Elektrochem. **36**, 589. 1930. Z. Physik **64**, 173. 1930. Besonders Leipziger Vorträge **1931**, Molekülstruktur, S. 23. — Valenz- und Deformationsschwingungen, I. und II. Mitteilung (Z. physikal. Ch. (B) **16**, 409, 421. 1932).

scheiden wir noch zwischen π- und σ-Schwingungen, je nachdem, ob bei den Zentralatomen die Schwingung parallel oder senkrecht zu dieser Symmetrieachse erfolgt. Schliesslich unterscheiden wir noch zwischen s- (symmetrischen) oder a- (antisymmetrischen) Schwingungen. Bei den s-Schwingungen ist die Schwingungsrichtung der Aussenatome entgegengesetzt gerichtet (z. B. $Z \rightarrow X \leftarrow Y$), bei den a-Schwingungen aber gleichgerichtet ($Z \rightarrow X \rightarrow Y$). Dieses Bezeichnungstripel (ν, δ; π, σ und s, a) gestattet nun die eindeutige Charakterisierung der meisten Eigenfrequenzen und ist in komplizierteren als den bisher behandelten Fällen auch noch ausbaufähig.

Die Berechnung der Eigenfrequenzen wurde derartig ausgeführt, dass im Potentialansatz zunächst der Begriff der Bindungsfestigkeit einer Valenzbindung $k_i \left(\frac{\Delta r_i}{r_i}\right)^2$ eingeführt wurde, dann ihr aber auch eine gewisse Winkelstabilität $b \Delta \varphi_i^2 + b' \Delta \varphi_i'^2$, bezogen auf die Molekülachse, zugeschrieben wurde. Der Wechselwirkung der einzelnen Valenzen untereinander wurde dann dadurch Rechnung getragen, dass dem Dipol, der durch die Winkelung zweier benachbarter Valenzen entsteht, eine gewisse Dipolstabilität $\varepsilon_{ik} \left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{ik}^2 + \eta_{ik} \Delta \chi_{ik}^2$ zugeordnet wurde. In Betracht kommt dann noch die Wechselwirkung dieser Dipole aufeinander (Wechselwirkung nichtbenachbarter Valenzen) und ihre Polarisierbarkeit.

Nach diesen Gesichtspunkten wurden in der vorhergehenden Arbeit[1]) die dreiatomigen Moleküle behandelt, und ich will die gleichen Überlegungen jetzt auf die drei einfachsten Kohlenwasserstoffe mit 4, 5 und 6 Atomen (C_2H_2, CH_4 und C_2H_4) nebst ihren Halogenderivaten anwenden. Da es sich hier aber um ein umfangreiches (und zum Teil auch noch lückenhaftes) Ultrarot- und RAMAN-Material von etwa 20 Molekülen handelt, muss ich auf eine vollständige Durchrechnung des Modells, wie ich sie bei den dreiatomigen gebracht habe (und wie es auch hier leicht, nur etwas platz- und zeitraubend ausführbar wäre), verzichten und die Rechnung nur soweit durchführen, als sie zur sicheren Identifizierung der Schwingung notwendig ist.

a) Acetylen $Y-X-X-Y$. Dieses Molekül wurde von mir bereits früher[2]) ausführlich untersucht, doch ist die Deutung des Spektrums in einigen Punkten abzuändern. Wegen der gestreckten Form des Moleküls sind alle drei Valenzschwingungen π-Schwingungen, alle Deformationsschwingungen σ-Doppelschwingungen (Knickschwingungen). Eine Unterscheidung zwischen π und σ ist also nicht erforderlich. Es liegen nun drei s-Schwingungen vor [$\nu_1(s)$, $\nu_2(s)$, $\delta(s)$] und zwei a-Schwingungen [$\nu(a)$, $\delta(a)$]. $\nu_1(s)$ kann als charakteristische CH-Frequenz, $\nu_2(s)$ als $C=C$-Frequenz gedeutet werden. Wegen der

---

1) II. Mitteilung, loc. cit. 2) R. MECKE, Z. Physik **64**, 173, 1930.

doppelten Symmetrie im Molekül (Achsensymmetrie und Spiegelsymmetrie in bezug auf eine Ebene senkrecht zur Molekülachse) ist eine strenge Separierung einmal der ν- (π-) Schwingungen [Koordinaten[1]) Δr_1, Δr_2, Δr_0] und δ- (σ-) Schwingungen (Koordinaten $\Delta\varphi_1$, $\Delta\varphi_2$) und dann der s- (Koordinaten $\Delta r_1 + \Delta r_2$, $\Delta\varphi_1 - \Delta\varphi_2$) und a-Schwingungen (Koordinaten $\Delta r_1 - \Delta r_2$, $\Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2$) möglich. Von

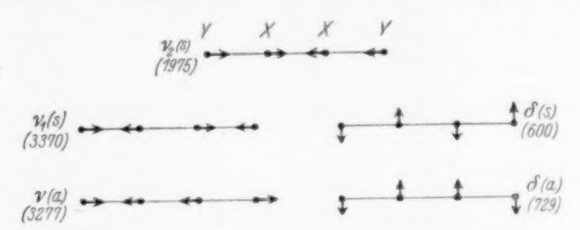


Fig. 1. Normalschwingungen des Acetylens.

den Wechselwirkungen kann man wegen der Unsymmetrie die zwischen der $C-H$- und $C\equiv C$-Bindung nicht feststellen, wie es ja auch bei dem durchaus ähnlich gebauten HCN-Molekül der Fall war. Dass diese Wechselwirkung aber vom gleichen Betrag wie dort ist, zeigt schon der Vergleich der entsprechenden Frequenzen (HCN: 3290 und 2090, C_2H_2: 3280 und 1975). Auch die b-Werte dürften von gleicher Grössenordnung sein ($\sim$ 1 Volt). Die Wechselwirkung zwischen den beiden $C-H$-Bindungen schreiben wir ebenso wie wir es beim symmetrischen $Y-X-Y$-Molekül getan haben:

$$\left.\begin{aligned} P_c &= \frac{1}{2}\, c_s \left(\frac{\Delta r_1 + \Delta r_2}{r}\right)^2 - \frac{1}{2}\, c_a \left(\frac{\Delta r_1 - \Delta r_2}{r}\right)^2 \\ P_\varphi &= -\frac{1}{2}\, c_{\varphi s} (\Delta\varphi_1 - \Delta\varphi_2)^2 + \frac{1}{2}\, c_{\varphi a} (\Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2)^2, \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

die die Separierung in einen symmetrischen und einen antisymmetrischen Teil bereits berücksichtigt. Die vier Teillösungen im Potentialansatz lauten dann:

$$\left.\begin{array}{lll} \nu(s), & \Delta r_1 + \Delta r_2, & P_s = 2(k_1 + c_s)\left(\frac{\Delta r_s}{r_1}\right)^2 + k_0 \left(\frac{\Delta r_0}{r_0}\right)^2 \\ \nu(a), & \Delta r_1 - \Delta r_2, & P_a = 2(k_1 - c_a)\left(\frac{\Delta r_a}{r_1}\right)^2 \\ \delta(s), & \Delta\varphi_1 - \Delta\varphi_2, & P_{\varphi s} = 2(b - c_{\varphi s})\ \Delta\varphi_s^2 \\ \delta(a), & \Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2, & P_{\varphi a} = 2(b + c_{\varphi a})\ \Delta\varphi_a^2. \end{array}\right\} \quad (2)$$

[1]) Wir indizieren die beiden $Y-X$-Valenzen mit 1 und 2, die $X-X$-Valenz mit 0.

Führt man wieder die Abkürzungen der Bindungsfrequenz $2\pi\omega_y = \sqrt{\frac{2k_1}{Y r_1^2}}$, und $2\pi\omega_x = \sqrt{\frac{2k_0}{X r_0^2}}$, und der relativen Koppelungsbeträge $\gamma_i = \frac{c_i}{k_1}$ und $\beta = \frac{b - c_y}{k_1}$ ein, so lauten die Lösungen mit $p = 1 + \frac{X}{Y}$:

$$\left.\begin{aligned} \nu(a) &= \omega_y \sqrt{p(1-\gamma_a)} & \delta(a) &= \omega_y \sqrt{p\beta_a} \\ \nu_1^2(s) + \nu_2^2(s) &= \omega_y^2 p(1+\gamma_s) + 2\omega_x^2 & \delta(s) &= \omega_y \sqrt{\beta_s\left[1 + \frac{Y}{X}\left(1 + \frac{2r_1}{r_0}\right)^2\right]}. \\ \nu_1^2(s)\cdot\nu_2^2(s) &= 2\omega_y^2\omega_x^2(1+\gamma_s) \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Bei Vernachlässigung der Koppelungsglieder gilt daher näherungsweise:

$$\left.\begin{aligned} 2\omega_x^2 &\cong \nu_1^2(s) + \nu_2^2(s) - \nu^2(a) \\ 2\omega_x^2 &\cong \frac{\nu_1^2(s)\,\nu_2^2(s)}{\nu^2(a)}\,p \cong \nu_{xx}^2 \end{aligned} \qquad \frac{\delta(s)}{\delta(a)} \approx \sqrt{\frac{X + Y\left(1 + \frac{2r_1}{r_0}\right)^2}{X+Y}}.\right\} \quad (4)$$

Für das Erscheinen der Ultrarotbanden beim Typus $Y{-}X{-}X{-}Y$ hat nun Dennison[1]) vor kurzem bestimmte Auswahlregeln abgeleitet, die besagen, dass im Ultrarot die folgenden (einfachsten) Kombinationen zu erwarten sind:

$\delta(a)$, $\delta(a) + \delta(s)$, $\nu(a)$, $3\,\nu(a)$, $\nu(a) \pm n\,\nu_i(s)$, $\delta(a) \pm n\,\nu_1(s)$ usw.,

nicht jedoch $2\,\delta(a)$, $2\,\nu(a)$, $\delta(s)$, $\nu_i(s)$ und andere.

Im Raman-Spektrum[2]) des Gases sind $\nu_1(s)$ und $\nu_2(s)$ zu erwarten und auch beobachtet worden. Die fünf Eigenfrequenzen des Acetylens sind dadurch eindeutig festgelegt. Tabelle 1 und 2 bringen die gegen früher entsprechend abgeänderten Resultate. Übernimmt man für ω_y den Wert aus dem HCN-Molekül ($k_1 = 20$ Volt), so lassen sich k_0 und die Koppelungsbeträge leicht abschätzen. k_0 hat wieder — wie ja zu erwarten war — den für die Dreifachbindung typischen Wert 69 Volt, die Koppelungsglieder der beiden $C{-}H$-Valenzen untereinander [nur diese wurden ja in Gleichung (1) berücksichtigt] sind ausserordentlich klein, besonders kann das Glied

$$(c_s + c_a)\frac{\Delta r_1}{r_1}\frac{\Delta r_2}{r_2}$$

praktisch vernachlässigt werden, da es noch in die Fehlergrenzen fällt. Auf jeden Fall ist $\nu(a)$ eine reine $C{-}H$-Frequenz und daher für diese Bindung charakteristisch. Wegen des grossen Massenunterschieds kann aber auch $\nu_1(s)$ als $C{-}H$-Frequenz aufgefasst werden, und dann $\nu_2(s)$ selbstverständlich als charakteristische $C{\equiv}C$-Frequenz.

[1]) D. Dennison, Rev. Mod. Phys. **3**, 280. 1931. [2]) E. Segrè, Linc. Rend. **12**, 226. 1930. S. Bhagavantam, Nature **127**, 817. 1931.

Tabelle 1. Ultrarot- und Raman-Spektren des Acetylens und Äthylens[1]).

C_2H_2			C_2H_4		
13·71 μ	729·27	$\delta(a)$	10·5 μ	949·7	$\delta(\sigma, a), \delta'(\sigma, a)$
7·53	1328·5	$\delta(a) + \delta(s)$	6·95	1443·9	$\delta(\pi, a)$
3·78	2643·2	$\nu_1(s) - \delta(a)$	5·29	1889·7	$\delta'(\sigma, a) + \delta'(\sigma, s)$
3·75	2669·7	$\nu(a) - \delta(s)$	4·88	2047·0	$\delta(\sigma, a) + \delta(\sigma, s)$
3·72	2683·0	?	3·35	2988·2	$\nu(\pi, a)$
3·70	2702·2	$\delta(a) + \nu_2(s)$	3·22	3107·4	$\nu(\sigma, a)$
3·05	3276·85	$\nu(a)$	2·38	4207·9	$2\,\delta(\pi, a) + \delta(\pi, s)$
2·56	3897·9	$\nu(a) + \delta(s)$	2·31	4324·3	$\nu(\pi, a) + \delta(\pi, s)$
2·44	4092·0	$\nu_1(s) + \delta(a)$	2·22	4515·5	$2\,\delta(\pi, a) + \nu_2(\pi, s)$
2·14	4690	$\nu_1(s) + \delta(a) + \delta(s)$	2·10	4729·0	$\nu(\sigma, a) + \nu_2(\pi, s)$
1·9	5250	$\nu(a) + \nu_2(s)$	0·872	11465·0	$4\,\nu$
1·54	6500	$\nu(a) + \nu_1(s)$	*Ra*	1342 (20)	$\delta(\pi, s)$
1·04	9610	$3\,\nu(a)$	*Ra*	1623 (15)	$\nu_2(\pi, s)$
1·18	8450 (?)	$\nu(a) + \nu_1(s) + \nu_2(s)$	*Ra*	2880 (3)	$2\,\delta(\pi, a)$
0·862	11593	$3\,\nu(a) + \nu_2(s)$	*Ra*	3019 (20)	$\nu_1(\pi, s)$
0·789	12675·59	$4\,\nu(a)$	*Ra*	3240 (2)	$\nu(\sigma, s)$
Ra	1975	$\nu_2(s)$	*Ra*	3272 (1)	?
Ra	3370	$\nu_1(s)$			

Tabelle 2. Moleküldaten des Acetylens.

$\nu_2(s)$ 1975	$\delta(s)$ 600
$\nu_1(s)$ 3370	$\delta(a)$ 729
$\nu(a)$ 3277	—
ν_{CH} (3200)	ν_{CC} 2100
r_{CH} 1·08	r_{CC} $1·19 \cdot 10^{-8}$
k_{CH} 20 Volt	k_{CC} 69 Volt
$\frac{1}{2}(c_s + c_a) \simeq 0·1$ Volt	$\frac{1}{2}(c_s - c_a) \sim 1$ Volt
$(\gamma = 0·005)$	$(\gamma = 0·05)$
$\frac{1}{2}(b - c_{\varphi s}) \sim 0·23$ Volt	$\frac{1}{2}(b + c_{a\varphi}) \sim 0·52$ Volt
$(\beta = 0·011)$	$(\beta = 0·026)$

[1]) Ultrarotspektrum nach A. Levin und Ch. Meyer, J. opt. Soc. Am. **16**, 137. 1928 (C_2H_2, C_2H_4). K. Hedfeld und R. Mecke, Z. Physik **64**, 151. 1930 (C_2H_2). R. M. Badger und J. L. Binder, Physic. Rev. **38**, 1442. 1931 (C_2H_4). Raman-Spektrum von C_2H_4: Dickinson, R. T. Dillon und F. Rasetti, Physic. Rev. **34**, 582. 1929. Die Deutung der Ultrarotbanden unterhalb 2·4 μ ist wegen der vielen Kombinationsmöglichkeiten nicht ganz gesichert. So lassen sich z. B. beim C_2H_2 die Banden 1·54 und 0·789 μ (letztere sehr genau ausgemessen) besser als $2\,\nu(a)$

b) Typus Z_2XY_2 (Methylenderivate H_2CY_2). Bei der Behandlung von Methan und seiner Halogenderivate fangen wir zweckmässig mit den Diderivaten an, da wir hier von den dreiatomigen Radikalen Z_2X und XY_2 ausgehen können. Für diese hatte ich bereits in der vorhergehenden Arbeit den Potentialansatz aufgestellt, der neben den Bindungswerten k drei Koppelungsglieder b, ε und η enthielt[1]):

$$P = k\left(\frac{\Delta r_1}{r}\right)^2 + k\left(\frac{\Delta r_2}{r}\right)^2 + \frac{1}{2}\, b(\Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2)^2 + \frac{1}{2}\,\varepsilon\left(\frac{\Delta l}{l}\right)^2 + \frac{1}{2}\,\eta\,\Delta\chi^2. \quad (5)$$

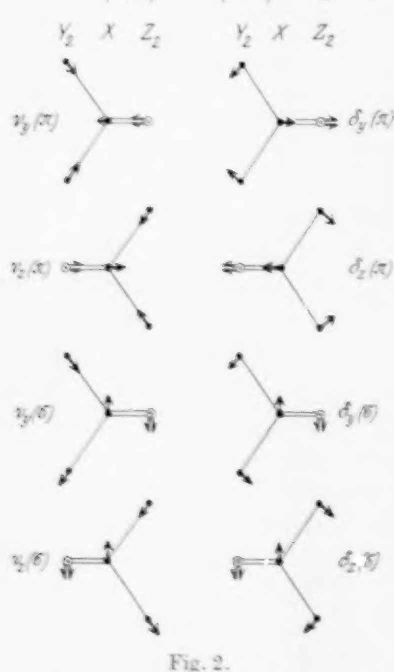


Fig. 2.
Eigenschwingungen des Y_2XZ_2-Moleküls.

Treten nun diese beiden Radikale zu einem Z_2XY_2-Molekül zusammen, so wird sich infolge der gegenseitigen Rückwirkung eine stabile Gleichgewichtslage ausbilden. Hier beim Methanmodell (Tetraeder) kommt nur diejenige in Betracht, wo die beiden durch Z_2X und XY_2 bedingten Ebenen aufeinander senkrecht stehen (siehe Fig. 2). Die gegenseitige Rückwirkung hat nun ferner zur Folge, dass sich die Konstanten k, b, ε und η etwas abändern, daneben treten aber auch reine Koppelungsglieder im Potentialansatz auf. Diese führen wir so ein, dass wir das Molekül als dreiatomiges $(Z_2)-X-(Y_2)$ - Molekül auffassen und diesem eine Biegungsfestigkeit $\frac{1}{2}\, b'_y(\Delta\varphi_y + \Delta\varphi_z)^2$

und $4\,\nu(a)$ einordnen, was dem Auswahlprinzip nach Dennison widerspricht. Beim C_2H_4 liegen die zwei $\delta'(\sigma)$-Schwingungen noch nicht fest, eventuell auch nicht $\nu(\sigma, s)$ wegen $\sim 2\,\nu_2(\pi, s)$.

[1]) Die Verrückungskoordinaten einer Y—X-Bindung seien stets gegeben durch:

$$\Delta(x_i - x_0) = \sin\varphi_i\,\Delta r_i - r_i\cos\varphi_i\,\Delta\varphi_i; \quad \frac{\Delta l}{l} = \sin\varphi\,\frac{\Delta r_1 + \Delta r_2}{r} - \cos\varphi\,(\Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2)$$

$$\Delta(y_i - y_0) = \cos\varphi_i\,\Delta r_i + r_i\sin\varphi_i\,\Delta\varphi_i; \quad \Delta\chi = \cos\varphi\,\frac{\Delta r_1 - \Delta r_2}{r} + \sin\varphi\,(\Delta\varphi_1 - \Delta\varphi_2)$$

$$\Delta(z_i - z_0) = r_i\sin\varphi_i\,\Delta\psi_i; \qquad \Delta\psi_y = \frac{1}{2}\,(\Delta\psi_1 \pm \Delta\psi_2).$$

Die der Z—X-Bindung erhält man durch Vertauschung von Y und Z.

in der Y_2X- und entsprechend eine ähnliche $\frac{1}{2} b'_z (\Delta \varphi_z + \Delta \psi_y)^2$ in der Z_2X-Ebene zuschreiben[1]). Daneben muss aber noch eine Festigkeit $\frac{1}{2} d[\Delta \psi_y + \Delta \psi_z]^2$ gegenüber einer Verdrillung von Y_2 gegen Z_2 um die Molekülachse eingeführt werden. Ist also $d = 0$, so ist Y_2X gegenüber Z_2X frei drehbar. Neben diesen drei Grössen b'_z, b'_y und d kämen dann noch die Wechselwirkung der Dipolkräfte in Betracht, von denen wir hier der Einfachheit halber nur die Wechselwirkung in Richtung der Molekülachse $\varepsilon_{yz} \left(\frac{\Delta l}{l}\right)_y \left(\frac{\Delta l}{l}\right)_z$ hinschreiben wollen. Der Einfluss der Rotation soll wieder vernachlässigt werden. Durch diese Rückführung der Wechselwirkung der X—Y- und Z—X-Bindungen auf solche Koppelungsglieder wird neben einer gewissen Anschaulichkeit vor allen Dingen erreicht, dass die Berechnung der neun Eigenfrequenzen sich streng in vier Teillösungen zerlegen lässt. Dass dieses Verfahren auch berechtigt ist, muss selbstverständlich erst die Erfahrung zeigen.

Zunächst können wir die vier π-Schwingungen $\nu_y(\pi)$, $\nu_z(\pi)$, $\delta_y(\pi)$ und $\delta_z(\pi)$ abtrennen, deren Potentialansatz mit den Koordinaten $\Delta r_y = \frac{1}{2}(\Delta r_1 + \Delta r_2)_y$, $\Delta r_z = \frac{1}{2}(\Delta r_1 + \Delta r_2)_z$, $\Delta \varphi_y = \frac{1}{2}(\Delta \varphi_1 + \Delta \varphi_2)_y$, $\Delta \varphi_z = \frac{1}{2}(\Delta \varphi_1 + \Delta \varphi_2)_z$ lautet:

$$\left.\begin{aligned} P_\pi = {} & 2k_y \left(\frac{\Delta r}{r}\right)_y^2 + 2k_z \left(\frac{\Delta r}{r}\right)_z^2 + 2b_y \Delta \varphi_y^2 + 2b \Delta \varphi_z^2 \\ & 2\varepsilon_y \left[\sin\varphi \frac{\Delta r}{r} - \cos\varphi \, \Delta\varphi\right]_y^2 + 2\varepsilon_z \left[\sin\varphi \frac{\Delta r}{r} - \cos\varphi \, \Delta\varphi\right]_z^2 \\ & - 4\varepsilon_{yz} \left[\sin\varphi \frac{\Delta r}{r} - \cos\varphi \, \Delta\varphi\right]_y \left[\sin\varphi \frac{\Delta r}{r} - \cos\varphi \, \Delta\varphi\right]_z . \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Ferner lassen sich die vier σ-Schwingungen zerlegen in zwei Schwingungen $\nu_y(\sigma)$ und $\delta_y(\sigma)$, die in der YX_2-Ebene liegen mit dem Potentialansatz

$$P_{\sigma y} = 2k_y \left(\frac{\Delta r}{r}\right)_y^2 + 2\eta_y \left(\cos\varphi \frac{\Delta r}{r} + \sin\varphi \, \Delta\varphi\right)_y^2 + \frac{1}{2} b'(\Delta \varphi_y + \Delta \psi_z)^2 \quad (7)$$

und den Koordinaten $\Delta r_y = \frac{1}{2}(\Delta r_1 - \Delta r_2)_y$, $\Delta \varphi_y = \frac{1}{2}(\Delta \varphi_1 - \Delta \varphi_2)_y$, $\Delta \psi_z = \frac{1}{2}(\Delta \psi_1 - \Delta \psi_2)_z$ und in zwei Schwingungen $\nu_z(\sigma)$ und $\delta_z(\sigma)$, die in der XZ_2-Ebene liegen mit analogem Potentialansatz (Vertauschung der Indices y und z). Als neunte und letzte Frequenz ist dann noch

[1]) Siehe Anm. 1 S. 6.

die Drehschwingung um die Figurenachse $\delta(d)$ mit dem Schwingungspotential:

$$P_d = \frac{1}{2}\, d\,[\Delta\psi_y + \Delta\psi_z]^2; \quad \Delta\psi_{y,z} = \frac{1}{2}\,(\Delta\psi_1 + \Delta\psi_2)_{y,z}. \tag{8}$$

Das Molekül Z_2XY_2 ist also nicht entartet und liefert somit neun voneinander verschiedene Eigenfrequenzen [1]).

Die Lösung für die Drehschwingung $\delta(d)$ lässt sich sofort hinschreiben:

$$2\pi\,\delta(d) = \sqrt{2d\left[\frac{1}{Y r^2 \sin^2\varphi_y} + \frac{1}{Z r^2 \sin^2\varphi_z}\right]}. \tag{9}$$

Von den vier π-Schwingungen können bei genäherter Gleichheit von Z_2X und XY_2 (z. B. beim Isotopieeffekt) zwei als s-Schwingungen $[\nu(\pi, s),\ \delta(\pi, s)]$ und zwei als a-Schwingungen $[\nu(\pi, a),\ \delta(\pi, a)]$ aufgefasst werden, besteht aber ein grosser Massenunterschied zwischen den Atomen (wie es bei den Methylenderivaten ja der Fall ist), so ist es zweckmässiger von $\nu_y\,\delta_y$ und von $\nu_z\,\delta_z$ zu reden, da die Schwingungen dann stets einem der beiden Radikale genähert zugeordnet werden können. Dies lässt sich auch leicht beweisen. Vernachlässigt man nämlich das Koppelungsglied ε_{yz} in Gleichung (6), so kann die Lösungsdeterminante, die eine solche fünfter Ordnung ist, zerlegt werden in je zwei Determinanten zweiter (Δ^2) und dritter Ordnung (Δ^3), die dann nur Funktionen der Y- oder der Z-Glieder sind [2]). Führt man nun die Gleichung ein, die für das dreiatomige Molekül Y_2X oder XZ_2 gilt (ν_π und δ_π Eigenfrequenzen des dreiatomigen Moleküls):

$$F(\omega) = \Delta^2 + \Delta^3 = \omega^4 - (\nu_\pi^2 + \delta_\pi^2)\,\omega^2 + \nu_\pi^2\,\delta_\pi^2, \tag{10}$$

und das Zusatzglied $\left(p_y = 1 + \frac{2Y}{X},\ p_z = 1 + \frac{2Z}{X}\right)$

$$f(\omega) = \Delta^2 - \Delta^3 = \nu_\pi^2\,\delta_\pi^2 \left(\frac{p-1}{p}\right)\left[\frac{k\cos^2\varphi + b\sin^2\varphi}{\varepsilon\sin^2\varphi + b}\left(\frac{\omega}{\omega_{y,z}}\right)^2 - 1\right], \tag{11}$$

so ist die Lösungsgleichung gegeben durch

$$F_y \cdot F_z - f_y \cdot f_z = 0. \tag{12}$$

$\frac{f}{F}$ ist von der Grössenordnung $\sim \frac{(p-1)}{p}$. Bei leichten Molekülen (d. h. $X > Y$, $p_y \sim 1$) kann man also das Zusatzglied $f_y f_z$ in erster

[1]) Das gleiche gilt auch für das ebene Modell, wo die vier Valenzschwingungen und zwei Deformationsschwingungen in der Molekülebene liegen, bei drei Deformationsschwingungen die Atome aber aus dieser Ebene hinausschwingen. [2]) Es muss gelten:

$$\Delta_y^3\,\Delta_z^2 + \Delta_z^3\,\Delta_y^2 \equiv \frac{1}{2}\,(\Delta_z^3 + \Delta_z^2)(\Delta_y^3 + \Delta_y^2) - \frac{1}{2}\,(\Delta_z^3 - \Delta_z^2)(\Delta_y^3 - \Delta_y^2) = 0.$$

Näherung vernachlässigen, es ist dann sowohl $F_y = 0$ als auch $F_z = 0$ eine Näherungslösung, d. h. es hat einen Sinn, von charakteristischen π-Schwingungen des dreiatomigen XY_2- und XZ_2-Radikals zu sprechen. Die $-CH_2$-Gruppe, wo diese Bedingung gut erfüllt ist, muss daher im RAMAN-Spektrum stets charakteristisch auftreten, und die Behandlung der Halogenmethylenderivate in der vorhergehenden Arbeit als dreiatomige Moleküle war gerechtfertigt.

Bei den vier σ-Schwingungen führt die Berechnung auf etwas kompliziertere Ausdrücke, aber auch hier ist bei einer losen Koppelung $\left(\frac{b'}{k} < 1\right)$ die $\nu(\sigma)$-Schwingung für das betreffende Radikal charakteristisch und das Gleiche gilt bis zu einem gewissen Grade auch noch für die (beim dreiatomigen Molekül selbstverständlich fehlende) $\delta(\sigma)$-Schwingung.

Unter diesen Gesichtspunkten ist es leicht, die vollständige Deutung der RAMAN-Spekten der Methylenhalogenide zu bringen (Tabelle 5 bis 7 und Fig. 3). Allerdings konnte in keinem Falle die neunte Frequenz, die der Drehung um die Molekülachse entspricht, gefunden werden. Daraus aber den Schluss ziehen zu wollen, dass die Radikale bis zu einem gewissen Grade frei um die Molekülachse drehbar sind, ist selbstverständlich verfrüht, da die Frequenz sehr leicht RAMAN-inaktiv sein kann. Es ist auch schwer, ihre Grössenordnung irgendwie abzuschätzen, wahrscheinlich wird sie auch durch die Rotation des Moleküls stark beeinflusst.

c) Typus Y_2—X—Y_2 (Methan und Tetraderivate). Vom Y_2XZ_2 kommt man nun sofort zum Tetraedermolekül XY_4, wir können sogar hier den molekulartheoretisch besonders interessierenden Fall behandeln, dass durch die Verschiedenheit der s- und p-Elektronen des Kohlenstoffatoms im Methanmolekül noch eine Symmetrieachse erhalten bleibt. Diese allerdings nur schwach ausgeprägte Achsensymmetrie wollen wir hier durch eine Verschiedenheit der Koppelungsglieder zum Ausdruck bringen, und so können wir auch hier von π- und σ-Schwingungen reden, nur werden wir sie jetzt nach dem vorhergehend Gesagten in s- und a-Schwingungen unterteilen. Die Lösung für die π-Schwingungen folgt direkt aus Gleichung (12):

$$\left.\begin{array}{lll} \text{a)} & \nu(s);\ \delta(s): & F(\omega)+f(\omega)=0 \\ \text{b)} & \nu(a);\ \delta(a): & F(\omega)-f(\omega)=0, \end{array}\right\} \qquad (13)$$

Wir können auch hier der in Gleichung (12) vernachlässigten Koppelung ε_{yz} leicht dadurch Rechnung tragen, dass wir in (10), (11) und (13a) für ε die Grösse $\varepsilon_s = \varepsilon_y - \varepsilon_{yy}$, in (13b) aber $\varepsilon_a = \varepsilon_y + \varepsilon_{yy}$ einführen [siehe Gleichung (6)]. Ist $\varepsilon_s = 0$, so erfolgt bei $\nu(s)$ die Schwingung streng in Richtung des Zentralatoms (das Molekül pulsiert), bei $\delta(s)$ ist dann die Schwingung genau senkrecht zur Y—X-Valenz. Bei den σ-Schwingungen muss ferner aus Symmetriegründen $\nu_y(\sigma) = \nu_z(\sigma)$, $\delta_y(\sigma) = \delta_z(\sigma)$ werden. Als Beweis für das Vorliegen einer Achsensymmetrie im Tetraedermolekül können wir also das Auftreten von sieben Eigenfrequenzen (an Stelle von neun im unsymmetrischen Molekül) ansehen: die drei Valenzschwingungen $\nu(\pi, s)$, $\nu(\pi, a)$, $\nu(\sigma)$ und die vier Deformationsschwingungen $\delta(\pi, s)$, $\delta(\pi, a)$, $\delta(\sigma)$, $\delta(d)$.

Liegt jedoch vollständige Symmetrie vor, so artet das Schwingungsproblem weiter aus, denn jetzt wird $\nu(\sigma) = \nu(\pi, a)$ und $\delta(\sigma) = \delta(\pi, a)$, $\delta(d) = \delta(\pi, s)$. Selbstverständlich können wir dann auch nicht mehr von π- und σ-Schwingungen reden, sondern wir erhalten nur die vier Eigenfrequenzen $\nu(s)$, $\nu(a)$, $\delta(s)$ und $\delta(a)$, von denen $\nu(s)$ einfach, $\delta(s)$ zweifach, $\nu(a)$ und $\delta(a)$ dreifach sind. In diesem Falle der vollständigen Entartung ist es auch zweckmässiger, von einem etwas anders geformten Potentialansatz auszugehen, der dieser Symmetrie bereits Rechnung trägt:

$$\left.\begin{aligned} P_4 = \sum^{4} k_i \left(\frac{\Delta r}{r}\right)_i^2 + \frac{1}{2}\sum^{6} b_{ik}(\Delta\varphi_i + \Delta\varphi_k)^2 \\ + \frac{1}{2}\sum^{6} \varepsilon_{ik}\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{ik}^2 + \frac{1}{2}\sum^{6} \eta_{ik}\Delta\chi^2, \end{aligned}\right| \quad (14)$$

$(\varphi_i + \varphi_k)$ bedeuten hier die sechs Tetraederwinkel $X \langle {Y_k \atop Y_i}$, ε_{ik} und η_{ik} haben die gleiche Bedeutung wie in Gleichung (5) für die jeweilige $Y_i X Y_k$-Ebene. Die vier Konstanten lassen sich dann aus den vier verschiedenen Eigenfrequenzen des Modells leicht berechnen, eine Berechnung, die auf später verschoben werden soll. Zunächst wäre die Frage zu entscheiden, ob die beim Methan und beim Tetrachlorkohlenstoff beobachtete Aufspaltung der $\nu(a)$-Frequenz in zwei Eigenschwingungen auf die eingangs erwähnte Achsensymmetrie des Moleküls zurückzuführen ist. Auch $\delta(a)$ und $\delta(s)$ zeigen sich nach den neuesten, sehr genauen Beobachtungen von LANGSETH[1]) als aufgespalten, so dass tatsächlich sieben Frequenzen beobachtet worden

[1]) A. LANGSETH, Z. Physik **12**, 350. 1931.

sind, bei $\delta(a)$ und $\delta(s)$ könnte es sich allerdings um eine noch nicht vollständig gedeutete Isotopieaufspaltung handeln. Beim CH_4 kann über das Verhalten von $\delta(a)$ und $\delta(s)$ noch nichts ausgesagt werden, da diese beiden Frequenzen nur durch Ultrarotmessungen unvollkommen auf ihre Feinstruktur hin untersucht worden sind. Eine gewisse Stütze für die Annahme einer Symmetrieachse im Tetraeder findet man aber auch hier in der Tatsache, dass die Rotationsstruktur sämtlicher Ultrarotbanden des Methans aussergewöhnlich kompliziert ist, auf jeden Fall nicht die Eigenschaften aufweist, die man bei einer genäherten Kugelsymmetrie erwarten sollte. Die Frage muss daher vorläufig noch zurückgestellt werden. Die Eigenfrequenzen der Tetraedermoleküle XY_4 bei Annahme vollständiger Symmetrie sind bereits früher wiederholt mitgeteilt worden (für CH_4, CCl_4 und CBr_4 siehe Tabelle 5 bis 6 und Fig. 3).

d) Typus $Z{-}X{-}Y_3$. Wir leiten diesen Typus, der sechs Eigenfrequenzen besitzt [drei π- und drei σ- (Doppel-) Schwingungen] aus dem vieratomigen XY_3-Modell ab, dessen Potentialansatz in Analogie zum XY_2-Typus lautet:

$$P_{3y} = \sum^{3} k_i \left(\frac{\Delta r_i}{r}\right)^2 + \sum^{3} b_i \,\Delta \varphi_i^2 + \sum^{3} b_i' \,\Delta \psi_i^2 + \frac{1}{3}\,\varepsilon_y \left(\frac{\Delta l}{l}\right)^2 + \frac{1}{3}\,\eta_y \,\Delta \chi^2. \quad (15)$$

φ_i bedeutet hierin den Winkel der XY-Valenz mit der Molekülachse, $\Delta\varphi_i$ die Biegung der Valenz in dieser Ebene, $\Delta\psi_i$ die Biegung senkrecht dazu. $\frac{\Delta l}{l}$ und $\Delta\chi$ haben die gleichen Bedeutungen als Dipolstabilität wie beim XY_2-Molekül [Gleichung (6)]. Wird nun an dieses Radikal ein Z-Atom gebunden, so kommen die folgenden Glieder hinzu:

$$P_z = k_z \left(\frac{\Delta r}{r}\right)_z^2 + b_z \,\Delta \varphi_z^2 + \frac{1}{3}\,\varepsilon_{zy} \left(\frac{\Delta r}{r}\right)_z \left(\frac{\Delta l}{l}\right)_y. \quad (16)$$

$\Delta\varphi_z$ ist entsprechend die Biegung der XZ-Valenz relativ zu der durch XY_3 festgelegten Molekülachse. Das Problem ist hier achsensymmetrisch, d. h. der Potentialansatz lässt sich in zwei Teile separieren. Die drei π-Schwingungen leiten sich ab aus:

$$\left.\begin{aligned} P_\pi = {} & 3k_y \left(\frac{\Delta r}{r}\right)_y^2 + 3b_y \,\Delta\varphi_y^2 + k_z \left(\frac{\Delta r}{r}\right)_z^2 \\ & 3\varepsilon_y \left[\cos\varphi \frac{\Delta r}{r} - r\sin\varphi \,\Delta\varphi\right]_y^2 + \varepsilon_{zy} \left(\frac{\Delta r}{r}\right)_z \left[\cos\varphi \frac{\Delta r}{r} - r\sin\varphi\,\Delta\varphi\right]_y, \end{aligned}\right\} \quad (17)$$

mit den Koordinaten $\Delta r_1 = \Delta r_2 = \Delta r_3$, $\Delta\varphi_1 = \Delta\varphi_2 = \Delta\varphi_3$, $\Delta\psi_1 = \Delta\psi_2 = \Delta\psi_3 = 0$. Besteht ein grosser Massenunterschied zwischen Z und Y,

so kann wieder eine Valenzschwingung der Z—X-Bindung zugeordnet werden $[\nu_z(\pi)]$ und $\nu_y(\pi)$, $\delta_y(\pi)$ sind dann die beiden charakteristischen Schwingungen des —XY_3-Radikals. Der Beweis geht ganz analog wie beim Z_2XY_2- oder ZXY-Modell, und soll daher nicht wiederholt werden.

Bei genäherter Gleichheit von Z und Y können wir wieder zwischen $\nu(\pi, s)$ und $\nu(\pi, a)$ unterscheiden, und im Grenzfalle YXY_3 wird $\nu(\pi, s) = \nu(s)$, $\nu(\pi, a) = \nu(a)$, $\delta(\pi) = \delta(a)$.

Bei den σ-Schwingungen ist es wegen der Achsensymmetrie gleichgültig, in welcher Ebene wir die Berechnung vornehmen. Wählt man eine durch Z—X—Y bedingte Ebene, so lautet der Potentialansatz:

$$\left.\begin{aligned} P_\sigma = \frac{3}{2} k_y \left(\frac{\Delta r}{r}\right)_y^2 + \frac{3}{2} b_y \Delta\varphi_y^2 + b_z \Delta\varphi_z^2 \\ + \frac{4}{3}\eta\left[\sin\varphi \frac{\Delta r}{r} + r\cos\varphi\,\Delta\varphi + r\sin\varphi\,\Delta\psi\right]_y^2. \end{aligned}\right\} \quad (18)$$

Hier sind bei grossem Massenunterschied zwei Frequenzen $[\nu_y(\sigma)$ und $\delta_y(\sigma)]$ für das XY_3-Radikal charakteristisch. Die Deformationsschwingung $\delta'_y(\sigma)$ hingegen, die aus der Knickschwingung des dreiatomigen Z—X—(Y_3)-Molekül ableitbar ist, muss dem ganzen Molekül zugeschrieben werden, ist aber für $Y < X$ für XY_3 ebenfalls charakteristisch. Im Grenzfall der vollkommenen Symmetrie wird nun $\nu_y(\sigma) = \nu(a)$, $\delta'_y(\sigma) = \delta(a)$, $\delta_y(\sigma) = \delta(s)$.

Beim Übergang vom XY_4- zum Z_4X-Molekül der Methanderivate kommen wir daher zu einem Zuordnungsprinzip, bei dem jedesmal die Eigenschwingungen der XY-, XY_2-, XY_3-, XZ_3-, XZ_2- und XZ-

Tabelle 3. **Zuordnung der Eigenfrequenzen bei grossem Massenunterschied (Methan-Halogen-Derivate).**

Y_4X	Y_3XZ	Y_2XZ_2	YXZ_3	XZ_4
$\nu(s)$	$\nu_y(\pi)$	$\nu_y(\pi)$	$\nu_y(\pi)$	
$\nu(a)$	$\nu_y(\sigma)$	$\nu_y(\sigma)$		
		$\nu_z(\sigma)$	$\nu_z(\sigma)$	$\nu(a)$
	$\nu_z(\pi)$	$\nu_z(\pi)$	$\nu_z(\pi)$	$\nu(s)$
$\delta(a)$	$\delta_y(\pi)$	$\delta_y(\pi)$		
	$\delta'_y(\sigma)$	$\delta_y(\sigma)$		
$\delta(s)$	$\delta_y(\sigma)$	$\delta(d)$	$\delta_z(\sigma)$	$\delta(s)$
		$\delta_z(\sigma)$	$\delta'_z(\sigma)$	$\delta(a)$
		$\delta_z(\pi)$	$\delta_z(\pi)$	

Tabelle 4. **Zuordnung der Eigenfrequenzen bei kleinem Massenunterschied (Isotopieeffekt der Tetrahalogenide).**

Y_4X	Y_3XY'	$Y_2XY'_2$	YXY'_3	XY'_4
$\nu(s)$	$\nu(\pi, s)$	$\nu(\pi, s)$	$\nu(\pi, s)$	$\nu(s)$
$\nu(a)$	$\nu(\pi, a)$	$\nu(\pi, a)$	$\nu(\pi, a)$	$\nu(a)$
	$\nu(\sigma)$	$\nu(\sigma)$	$\pi(\sigma)$	
		$\nu'(\sigma)$		
$\delta(s)$	$\delta(\sigma, s)$	$\delta(\pi, s)$	$\delta(\sigma, s)$	$\delta(s)$
		$\delta(d)$		
$\delta(a)$	$\delta(\pi)$	$\delta(\pi, a)$	$\delta(\pi)$	$\delta(a)$
	$\delta(\sigma, a)$	$\delta(\sigma)$	$\delta(\sigma, a)$	
		$\delta'(\sigma)$		

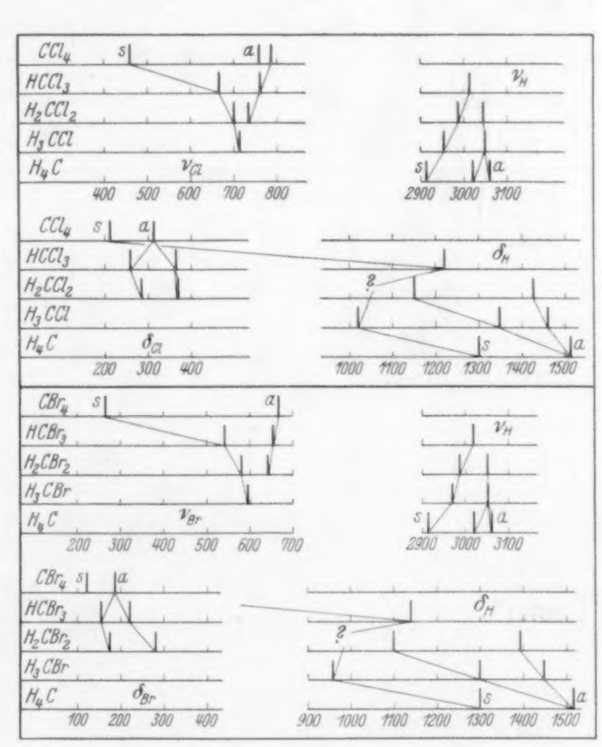


Fig. 3. Eigenschwingungen der Methan-Halogen-Derivate.

Moleküle sich wiederfinden (Tabelle 3 und 4). Fig. 3 und Tabelle 5 bis 7 zeigen, wie sich die eben skizzierten Eigenschaften der verschiedenen Molekültypen tatsächlich wiederfinden, so dass auch hier das schon wiederholt angewandte Näherungsverfahren im Potentialansatz mit Koppelungsgliedern von der Grössenordnung einiger Volts gerechtfertigt erscheint.

Tabelle 5. Methan-Chlor-Derivate (Schema siehe Tabelle 3).

	H_4C	H_3CCl	H_2CCl_2	H_3CCl_3	CCl_4
ν	2915 s 3022 3072 } a	2955 π 3050 σ 720 π	2985 π 3045 σ 700 π 735 σ	3018 π 665 π 760 σ	460 s 762 790 } a
δ	1520 a 1300 s	1355 π 1460 σ 1020 σ	1420 π 1150 σ ? 365 σ 285 π	1215 σ 365 σ 260 π	218 s 313 a

Tabelle 6. Methan-Brom-Derivate (Schema siehe Tabelle 3).

	H_4C	H_3CBr	H_2CBr_2	$HCBr_3$	CBr_4
ν	2915 s 3022 3072 } a	2970 π 3055 σ 595 π	2988 π 3055 σ 576 π 637 σ	3020 π 540 π 655 σ	268 s 654 672 } a
δ	1520 a 1300 s	1300 σ 1450 π 960 σ	1390 π 1100 (?) σ ? 280 σ 173 π	1145 σ 222 σ 155 π	123 s 183 a

Tabelle 7. Methan-Jod-Derivate (Schema siehe Tabelle 3).

	H_4C	H_3CJ	H_2CJ_2	HCJ_3	CJ_4
ν	2915 s 3022 3072 } a	2960 π 3070 σ 522 π	2970 π ? 487 π 573 σ	? ? ?	? ?
δ	1520 a 1300 s	1250 σ 1445 π 885 σ	1345 π 1125 σ ? ? 120 π	? ?	? ?

e) Typus $Y_2X{-}XY_2$ (Äthylen). Dieses Molekül behandeln wir nach dem gleichen Prinzip wie das Y_2XZ_2-Modell, d. h. wir führen das Potential des dreiatomigen Y_2X-Moleküls ein [Gleichung (5)], binden es durch eine $X{-}X$-Bindung mit der Bindungsfestigkeit $k_0\left(\frac{\Delta r_0}{r_0}\right)^2$ und berücksichtigen die gleichen Koppelungsglieder, die wir beim Acetylen eingeführt haben. Von der „Aufspaltung" der HC-Valenz in ein H_2C-Radikal abgesehen, hat dieses Molekül also mit dem Typus $Y{-}X{-}X{-}Y$ grosse Ähnlichkeit, und wir haben uns nur zu überlegen, in welchen Eigenfrequenzen es sich von diesem unterscheidet. Wir betrachten zunächst die π-Schwingungen, bei denen es gleichgültig ist, ob das Molekül eben ist oder ob die beiden YX_2-Ebenen wie beim Methan aufeinander senkrecht stehen. Zu erwarten sind fünf solcher π-Eigenfrequenzen, d. h. zwei mehr $[\delta(\pi, a)]$ und $[\delta(\pi, s)]$ als beim Acetylen oder eine mehr $[\nu_2(\pi, s)]$ als beim Methan. Da das Molekül nicht nur achsensymmetrisch, sondern auch spiegelsymmetrisch zu einer Ebene senkrecht zur Molekülachse ist, lassen sich die π-Frequenzen in drei s- und zwei a-Schwingungen separieren [siehe Gleichung (2)]:

$$\left.\begin{aligned} &\text{a)} \quad P_s = 4k_y\left(\frac{\Delta r}{r}\right)_y^2 + k_0\left(\frac{\Delta r_0}{r_0}\right)^2 + 4b\,\Delta\varphi_y^2 + 4\varepsilon_s\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_y^2 \\ &\text{b)} \quad P_a = 4k_y\left(\frac{\Delta r}{r}\right)_y^2 + 4b\,\Delta\varphi_y^2 - 4\varepsilon_a\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_y^2 \end{aligned}\right\} \qquad (19)$$

(mit $\varepsilon_s = \varepsilon_{yy} + \varepsilon_y$, $\varepsilon_a = \varepsilon_{yy} - \varepsilon_y$). Hieraus ersehen wir, dass vom Koppelungsglied ε_{yy} abgesehen, die a-Schwingungen vollkommen mit den beiden π-Schwingungen des freien $-XY_2$-Radikals übereinstimmen müssen [wie wir es beim C_2H_2 ja auch für die $\nu(a)$ CH-Schwingung fanden]. Diese beiden Schwingungen sind aber ultrarotaktiv und daher im Ultrarotspektrum ohne weiteres als „charakteristische" Schwingungen auffindbar. Beim Acetylen haben wir nun gesehen, dass die reine Wechselwirkung ε_{yy} zwischen den Aussenvalenzen sehr klein ist [dies zeigt unter anderen auch der Vergleich der entsprechenden Deformationsschwingungen von CH_4 $\delta(a) = 1500$, $-CH_2$ $\delta(\pi) = 1450$ mit C_2H_4 $\delta(\pi, a) = 1444$]. Wir wollen sie daher auch hier vernachlässigen und können dann die Lösungsdeterminante der Gleichung (19a) leicht in zwei Anteile zerlegen. Der eine ist mit der Lösungsfunktion der (π, a)-Schwingungen [Gleichung (19b)] bzw. mit der des dreiatomigen Moleküls XY_2 vollständig identisch:

$$F(\omega) = \omega^4 - \omega^2\left(\nu^2(a) + \delta^2(a)\right) + \nu^2(a)\,\delta^2(a) \qquad (20)$$

den anderen, der auch nur Konstanten des XY_2-Radikals enthält, können wir schreiben: $\left(p = 1 + \frac{2Y}{X},\ \beta = \frac{b}{k}\ \gamma = \frac{\varepsilon}{k}\right)$

$$f(\omega) = \omega^4 - \omega^2(1 + \beta + \gamma)\,\omega_y^2 + \frac{\nu^2(a)\,\delta^2(a)}{p}. \tag{21}$$

Führen wir nun wieder die Bindungsfrequenz der X–X-Bindung $\omega_x = \sqrt{\frac{2k_0}{X r_0^2}}$ bzw. $\nu_{xx}^2 = 2\omega_x^2$ ein, so muss für die drei s-Schwingungen gelten:

$$\omega^2 \cdot F(\omega) - 2\omega_x^2 f(\omega) = 0.$$

Durch Koeffizientenvergleich findet man dann sofort die drei Bedingungsgleichungen, aus denen sich zusammen mit der Gleichung (20) $F(\omega) = 0$[1]) für die a-Schwingungen die Molekülkonstanten leicht berechnen lassen:

$$\left.\begin{array}{ll}
\text{a)} & \nu_1^2(s) + \nu_2^2(s) + \delta^2(s) = \nu^2(a) + \delta^2(a) + \nu_{xx}^2 \\
\text{b)} & \nu_1^2(s)\,\nu_2^2(s) + \nu_2^2(s)\,\delta^2(s) + \nu_1^2(s)\,\delta^2(s) = \nu_2^2(a)\,\delta_2^2(a) + 2\,\omega_x^2\omega_y^2(1 + \beta + \gamma) \\
\text{c)} & p \cdot \nu_1^2(s) \cdot \nu_2^2(s) \cdot \delta^2(s) = \nu_{xx}^2 \cdot \nu^2(a) \cdot \delta^2(a) \\
\text{d)} & \nu^2(a) + \delta^2(a) = \omega_y^2[\sin^2\varphi(1 + p\beta) + \cos^2\varphi(p + \beta) + \gamma p] \\
\text{e)} & \nu^2(a) \cdot \delta^2(a) = \omega_y^4\, p[\beta + \gamma \sin^2\varphi].
\end{array}\right\} \tag{22}$$

Diese fünf π-Schwingungen im Äthylenspektrum aufzufinden, dürfte nun nicht schwer sein, denn $\nu(a)$ und $\delta(a)$ müssen die stärksten Absorptionsbanden im Ultrarot liefern, und $\nu_1(s)$, $\nu_2(s)$ und $\delta(s)$ müssen wiederum zu den stärksten Raman-Linien Veranlassung geben. Auf Grund der Tabelle 1, die die Messergebnisse enthält, kommen somit überhaupt nur die in Tabelle 8 nochmals zusammengestellten Frequenzen in Betracht. Gleichung (22a) liefert nun für $2\omega_x^2 = \nu_{xx}^2$ den Wert $2{\cdot}55 \cdot 10^6$ ($\nu_{xx} = 1600$), Gleichung (22c) den Wert $2{\cdot}70 \cdot 10^6$ ($\nu_{xx} = 1640$).

Tabelle 8. π-Schwingungen der Kohlenwasserstoffe C_2Y_n.

	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6	C_2Cl_4	C_2Cl_6
$\nu_1(s)$	1975	1623	990	1570	860
$\nu_2(s)$	3370	3020	2950	446	432
$\nu(a)$	3277	2988	2900	(780)	?
$\delta(s)$	—	1342	1460	235	216
$\delta(a)$	—	1444	∼ 1450	(385)	?
ν_{CC}	2100	1620	990	1420	(850)
ν_{CY}	3200	3000	—	∼ 870	?
k_{CC}	69 Volt	52 Volt	26 Volt	∼ 40 Volt	(20 Volt)

[1]) II. Mitteilung, loc. cit., Gleichung (10).

Andererseits ergibt Gleichung (22b) für $\omega_y^2\,(1+\beta+\gamma)=10{\cdot}2\cdot10^6$, Gleichung (22d) mit $\varphi=60°$ für $\omega_y^2\,(1+1{\cdot}17\beta+1{\cdot}12\gamma)=10{\cdot}5\cdot10^6$. In allen Fällen also innerhalb der Gültigkeitsgrenzen praktische Übereinstimmung. Schliesslich müssen — wie wir ja gesehen haben — $\nu(a)$ und $\delta(a)$ als charakteristische Schwingungen mit den Durch-

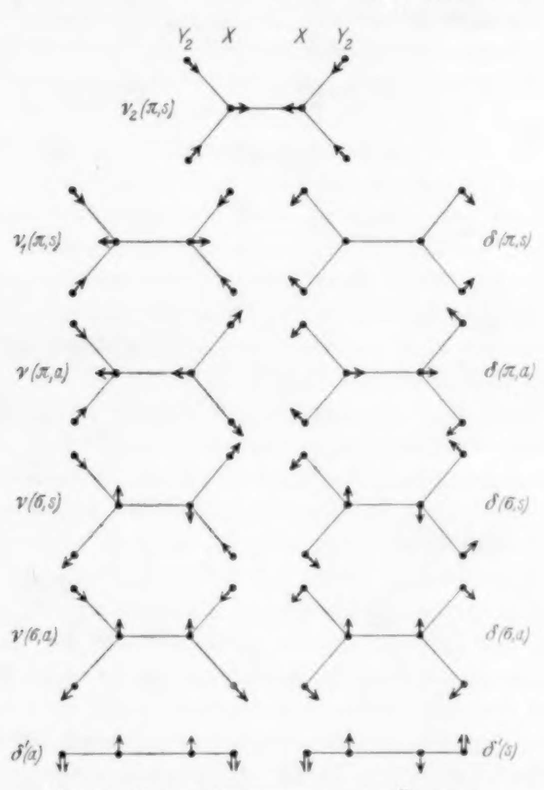


Fig. 4. Normalschwingungen des Äthylens.

schnittswerten des $-CH_2$-Radikals anderer Verbindungen übereinstimmen. Dies ist befriedigend der Fall [$-CH_2$ $\nu(\pi)$ 2950, $\delta(\pi)$ 1450), so dass auch Gleichung (22d) und (22e) gut erfüllt sind. Die Moleküldaten enthält Tabelle 8.

Auch beim analog gebauten Tetrachloräthylen lassen sich die π, s-Schwingungen aus dem Raman-Spektrum leicht festlegen, nicht so die π, a-Schwingungen, da Ultrarotmessungen in diesem Bereich vollständig fehlen. Die im Raman-Spektrum noch unbekannte

Schwingung $\nu(\pi, a)$ kann jedoch durch Vergleich der verschiedenen Chlorderivate ziemlich sicher zu rund 800 abgeschätzt werden, $\delta(\pi, a)$ ist vielleicht 383 (RAMAN-Spektrum). Auf jeden Fall sind die Gleichungen (22) mit diesen Werten gut vereinbar. Da hier bei der vollständig substituierten Chlorverbindung die Wechselwirkung zwischen den Cl-Atomen sicherlich grösser ist als beim Wasserstoff, ist die Berechnung der Koppelungsglieder unsicher. Auf jeden Fall geht aber aus den Beobachtungen hervor, dass die Bindungsfestigkeit der $C=C$-Bindung durch die Chlorsubstitution um etwa 25% abgenommen hat, und dass gleichzeitig die Bindungsfestigkeit des Chlors gegenüber dem Monochlorid um etwa 40% gestiegen ist. Dadurch sind die Bindungsfestigkeiten von $C=C$ und $C-Cl$ im Tetrachlorid nahezu gleich geworden. Mit chemischen Erfahrungen steht diese Tatsache im erfreulichen Einklang. Das Gleiche zeigt sich auch beim Äthan, wo allerdings die experimentellen Angaben eine vollständige Deutung des Spektrums noch nicht zulassen (Näheres siehe Tabelle 8).

Neben diesen fünf π-Schwingungen müssen im Y_2XXY_2-Modell nun noch sechs σ-Schwingungen vorhanden sein. Bei diesen macht sich aber ein Unterschied zwischen dem ebenen Modell (Äthylen) und dem Molekül bemerkbar, bei dem die beiden Radikalebenen Y_2X aufeinander senkrecht stehen. Letzteres ist nämlich achsensymmetrisch und daher müssen diese sechs σ-Schwingungen in drei σ-Doppelschwingungen ausarten. Beim ebenen Molekül tritt diese Entartung nicht auf, so dass hier ein sicheres Kriterium für die Molekülgestalt vorliegt. Wir können diese σ-Schwingungen wieder in s- und a-Schwingungen separieren, vier dieser Schwingungen [$\nu(\sigma, a)$, $\nu(\sigma, s)$, $\delta(\sigma, a)$, $\delta(\sigma, s)$] liegen dann in der Molekülebene, während bei den beiden anderen [$\delta'(\sigma, a)$, $\delta'(\sigma, s)$] die Atome senkrecht zu dieser Ebene schwingen. Letztere entsprechen in ihren Eigenschaften weitgehend den beiden „Knickschwingungen" des Acetylens.

Die Berechnung der sechs Schwingungen erfolgt ähnlich wie beim Acetylen, nur dass hier im Potentialansatz noch das Zusatzglied:

$$P_{a,s} = 4k_y\left(\frac{\Delta r}{r}\right)_y^2 + 4\eta_{a,s}\Delta\chi^2 \qquad (23)$$

hinzukommt. Die s-Schwingungen sind wieder ultrarotinaktiv, hingegen dürften $\nu(\sigma, a)$, $\delta(\sigma, a)$, $\delta'(\sigma, a)$, $\delta(\sigma, a)+\delta(\sigma, s)$, $\delta'(\sigma, a)+\delta'(\sigma, s)$ als starke Banden leicht im Ultrarot beobachtbar sein. Tabelle 1 bringt den Deutungsversuch. Die Auswahlregeln sind dabei ähnlich wie beim

Acetylen. Auf jeden Fall geht aus den Beobachtungen hervor, dass die Schwingungen nicht entartet sind, d. h., dass wir das ebene Molekülmodell anzunehmen haben.

Als zwölfte und letzte Frequenz wäre dann noch die Drehschwingung $\delta(d)$ zu erwähnen, die bereits beim Y_2XZ_2-Typus behandelt worden ist und die hier nichts prinzipiell Neues bringt. Obwohl diese Schwingung hier bei der Doppelbindung von besonderem Interesse wäre, liess sie sich leider nicht mit Sicherheit feststellen.

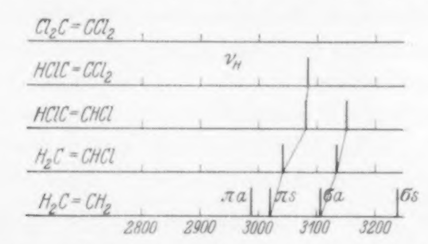


Fig. 5a. Die $C—H$-Schwingungen der Chlor-Äthylen-Derivate.

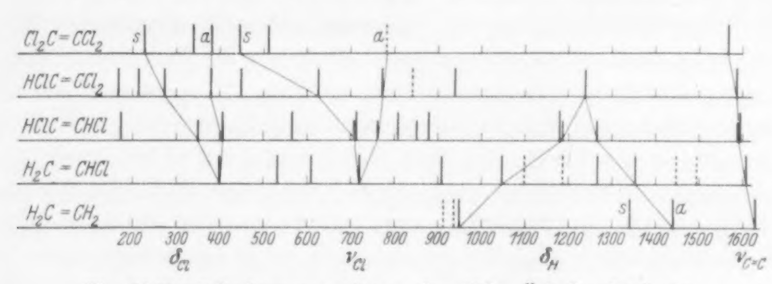


Fig. 5b[1]). Schwingungsspektren der Chlor-Äthylen-Derivate.

Die Chlorderivate des Äthylens, wo umfangreiche RAMAN-Messungen vorliegen[2]), lassen sich nicht so einfach berechnen, da ja hier durch das Einführen der schweren Cl-Atome der Symmetriecharakter stark gestört wird. Machen wir aber wieder von der Tatsache Gebrauch, dass zwischen den drei Atomen H, C und Cl ein grosser Massenunterschied besteht, und dass ferner die Wechselwirkung nichtbenachbarter Valenzen weitgehend vernachlässigt werden kann, so können wir auch hier die Valenz- und Deformationsschwingungen wieder einteilen in solche, die mehr der einen oder mehr der anderen

[1]) Beim Dichloräthylen sind die langen Linien im cis-$H_2C_2Cl_2$, die kurzen Linien im trans-$H_2C_2Cl_2$ gemessen worden. [2]) Siehe Literatur bei K. W. F. KOHLRAUSCH, Der SMEKAL-RAMAN-Effekt, Berlin 1931.

Bindung bzw. Radikal zugeschrieben werden können; daneben werden aber auch solche Schwingungen auftreten, die nicht charakteristisch sind. Man kann so leicht im RAMAN-Diagramm (Fig. 5) zu einer Zuordnung der Frequenzen kommen, die wir schon bei den Methanderivaten mit Erfolg angewandt haben und die hier ganz analog geht. Besonders bei den Valenzschwingungen ist dieses Zuordnungsprinzip durchaus einleuchtend und es ist besonders hervorzuheben, dass stets die Schwingung $\nu(\pi) \sim 1600$ für die $C=C$-Bindung charakteristisch bleibt. Selbstverständlich lässt sich hier die Schwingungscharakterisierung nur bis zu einem gewissen Grade durchführen. Z. B. könnte man die Mono- und Triderivate als Y_2XXZ-Typus behandeln, indem man jedesmal das dem Cl benachbarte H-Atom vernachlässigt. Aufgabe wäre es aber, beim Dichloräthylen durch genauere Durchrechnung des Molekültypus die spektroskopische Auswirkung der hier auftretenden Isomerie zu erschliessen.

Der Weg hierzu ist gegeben, denn zusammenfassend können wir sagen, dass überall dort, wo verwertbares Material zur Verfügung stand, eine Zurückführung der Eigenfrequenzen mehratomiger Moleküle auf einfache Schwingungstypen möglich war. Das hierbei einzuschlagende Näherungsverfahren lässt sich am besten durch die Ungleichung andeuten: Bindungsfestigkeit der Valenzbindung < Wechselwirkung benachbarter Bindungen < Wechselwirkung nichtbenachbarter Bindungen, ein Verfahren, dass sich bei geeigneter Wahl der Wechselwirkungsglieder im Potentialansatz und besonders beim Vorliegen von Symmetrieeigenschaften im Molekül leicht ausführen lässt. So werden sich hoffentlich bald auch die letzten Zweifler davon überzeugen, dass bei der harmonischen Schwingungsanalyse eines Moleküls die Unterteilung in Valenz- und Deformationsschwingungen zweckmässig und zulässig ist.

Heidelberg, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.
Januar 1932.

Dipolmomente und Konstitution von Molekülverbindungen des Titan- und Zinntetrachlorids in Benzollösungen.

5. Mitteilung von Untersuchungen an anorganischen Halogeniden und deren Molekülverbindungen[1]).

Von

H. Ulich, E. Hertel (Bonn) und W. Nespital.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 2. 32.)

Dielektrizitätskonstanten- und kryoskopische Molekulargewichtsmessungen an benzolischen Lösungen von $TiCl_4$. 1 Propionitril, $TiCl_4$. 2 Propionitril, $TiCl_4$. 1 Benzonitril, $TiCl_4$. 1 Nitrobenzol, $SnCl_4$. 2 Propionitril, $SnCl_4$. 2 Benzonitril, $SnCl_4$. 2 Aceton, $SnCl_4$. 2 Acetophenon, $SnCl_4$. 2 Benzaldehyd und $SnCl_4$. 2 Äthyläther werden mitgeteilt. Es werden Schlüsse auf die in den Lösungen bestehenden Gleichgewichte und auf die Dipolmomente einiger Komplexmolekeln gezogen.

I. Vorbemerkung über das Verhalten der untersuchten Verbindungen in Lösung.

Die Resultate, die sich bei der Bestimmung von Dipolmomenten einiger Molekülverbindungen mit der Koordinationszahl (KZ) 4 (Verbindungen des $AlCl_3$, $AlBr_3$, BCl_3, $BeCl_2$ und $BeBr_2$) ergeben hatten[2]), regten uns dazu an, uns auch Verbindungen mit der KZ 6 zuzuwenden. Es lag nahe, die bestuntersuchte Klasse dieser Verbindungen, die des Zinntetrachlorids, zu bevorzugen, deren eingehende Erforschung vor allem den Arbeiten P. Pfeiffers und seiner Schüler zu verdanken ist. Besonders interessierte uns die Frage der cis- oder trans-Konfiguration dieser Stoffe. Infolge ihrer überraschend geringen Stabilität verhalten sich jedoch diese Verbindungen wesentlich komplizierter als die früher untersuchten. Um unsere Resultate deuten zu können, mussten wir die Untersuchung auch auf $TiCl_4$-Verbindungen ausdehnen.

Im Gegensatz zu dem umfangreichen experimentellen Material, das über $SnCl_4$-Komplexverbindungen gesammelt wurde, ist über $TiCl_4$-Verbindungen nur recht wenig bekannt. Wir fanden nur Angaben über folgende Verbindungen:

---

[1]) Frühere Mitteilungen dieser Reihe: I: Z. physikal. Ch., Bodenstein-Festband, 423. 1931. II: Z. Elektrochem. **37**, 559. 1931. III: Z. anorg. Ch. **44**, 750. 1931. IV: Z. physikal. Ch. (B) **16**, 153. 1932. [2]) Siehe die III. und IV. Mitteilung dieser Reihe.

$TiCl_4 . 2\,RCN$ (RCN = Acetonitril, Propionitril, Benzonitril), HENKE 1858[1]).

$TiCl_4 . 1\,(C_2H_5)_2O$, BEDSON 1876[2]); doch wurden auch Produkte mit etwa $1^1/_2$ Mol Äther erhalten.

$TiCl_4 . 1\,RCOCl$ ($RCOCl$ = Acetyl- und Benzoylchlorid), BERTRAND 1880[3]).

$TiCl_4 . 1\,(C_6H_5)_2CO$ und $TiCl_4 . 1$ Phthalsäuredimethylester, SCAGLIARI und TARTARINI 1926[4]).

$TiCl_4 . 1\,RNO_2$ (RNO_2 = Nitromethan, -äthan und -benzol), REIHLEN und HAKE 1927[5]).

Es wurden also teils Verbindungen des Typus $TiCl_4 . X$, teils solche des Typus $TiCl_4 . 2\,X$ gefunden[6]), während bei Anlagerungsverbindungen des Zinnchlorids fast ausschliesslich der letztere Typ kristallisiert erhalten wurde. Die einzigen Ausnahmen scheinen hier unter Nitroverbindungen bekannt zu sein, wenn man von Verbindungen mit Stoffen absieht, von denen man ohne weiteres annehmen kann, dass sie die Funktionen zweier Moleküle übernehmen (z. B. Verbindungen $SnCl_4 . 1$ Dicarbonsäureester). Daher nehmen auch REIHLEN und HAKE, die die Nitroverbindungen des Typus $SnCl_4 . RNO_2$ und $TiCl_4 . RNO_2$ aufgefunden haben, nicht an, dass hier koordinativ ungesättigte Verbindungen bzw. solche mit der KZ 5 vorliegen, sondern bemerken: „Eine Nitrogruppe besetzt hier also zwei Koordinationsstellen“[7]).

In auffallendem Gegensatz zu dieser sich im kristallisierten Zustand immer oder fast immer durchsetzenden Tendenz des $SnCl_4$ zur KZ 6 stehen die Resultate der einzigen bisher vorliegenden Molekulargewichts-(MG)-Untersuchung an Lösungen solcher Verbindungen. W. HIEBER[8]) hat nämlich gefunden, dass manche der von ihm geprüften Verbindungen, z. B. $SnCl_4 . 2$ Benzoesäureäthylester, $SnCl_4 . 2$ Hydrozimtsäureäthylester und andere, in Äthylenbromid und Benzol nur nahezu das halbe MG besitzen. HIEBER folgert daraus, dass diese Verbindungen dazu neigen, eine der angelagerten Molekeln abzuspalten und in Verbindungen mit koordinativ ungesättigtem Zinn überzugehen. Das gleiche Verhalten konstatiert HIEBER auch an zahlreichen Verbindungen mit Dicarbonsäureestern. Die einzige Nichtesterverbindung, die er heranzieht, $SnCl_4 . 2\,C_6H_5CHO$, zeigt in Nitrobenzol nahezu

[1]) HENKE, Lieb. Ann. **106**, 280. 1858. [2]) BEDSON, Lieb. Ann. **180**, 235. 1876. [3]) BERTRAND, Bl. Soc. chim. France **33**, 403. 1880. **34**, 631. 1880. [4]) SCAGLIARI und TARTARINI, Atti Linc. (6) **4**, 318. 1926. [5]) REIHLEN und HAKE, Lieb. Ann. **452**, 47. 1927. [6]) Es erscheint wünschenswert, die hier herrschenden Verhältnisse durch die Aufnahme von Zustandsdiagrammen zu klären. Hiermit ist der eine von uns (E. HERTEL) zur Zeit beschäftigt. Über die Ergebnisse wird demnächst berichtet werden. [7]) Loc. cit., S. 52. [8]) W. HIEBER, Lieb. Ann. **439**, 97. 1924.

das der Formel entsprechende MG, so dass die Möglichkeit offen blieb, dass HIEBER nicht eine allgemeine Zerfallstendenz der Verbindungen $SnCl_4 . 2X$ aufgedeckt hat, sondern dass sein Befund nur für Esterverbindungen typisch ist.

Es sei schon hier bemerkt, dass wir, obwohl wir ausschliesslich Nichtesterverbindungen untersuchten, ganz ähnliche Resultate erhielten wie HIEBER, da wir nämlich bei unseren MG-Bestimmungen in Benzollösungen fanden, dass alle Stoffe $SnCl_4 . 2X$ und $TiCl_4 . 2X$ partiell in 2 oder gar 3 Molekeln zerfallen. Diejenigen unserer Verbindungen, denen man die KZ 6 zuschreibt, sind also durchweg recht instabil; die Molekeln der Formel $MeCl_4 . X$ (also mit der KZ 5) dagegen in manchen Fällen stabil. In den von uns untersuchten Lösungen lagen die gelösten Substanzen immer in mehreren Molekülarten vor, denn es treten auch Polymere der Komplexmolekeln $MeCl_4 . X$ und $MeCl_4 . 2X$ infolge Dipolassoziation auf. Sichere Werte für die Dipolmomente bestimmter Komplexmolekeln konnten wir daher nur in wenigen Fällen ableiten. Doch geben die Messungen auch sonst interessante Einblicke in das komplizierte Verhalten dieser Molekülverbindungen.

II. Arbeitsweise und Auswertung der Messungen.

Die Apparatur, die wir zur Messung der Dielektrizitätskonstanten (DK) unserer Lösungen anwandten, ist bereits in vorausgegangenen Veröffentlichungen[1]) beschrieben worden.

MG-Bestimmungen wurden in Benzollösungen nach der kryoskopischen Methode ausgeführt, so wie früher (I. Mitteilung dieser Reihe) beschrieben.

Die Molekülverbindungen wurden, ebenso wie die früher untersuchten, in der Schliffapparatur hergestellt, welche Gewinnung, Umkristallisieren und Trocknen der äusserst wasserempfindlichen Substanzen in einem Arbeitsgang unter völligem Abschluss der Aussenluft gestattet[2]). Die einfach zu handhabende Apparatur bewährte sich auch hier wieder ausgezeichnet und lieferte schön kristallisierte Substanzen. Meist wurden die Komponenten in Benzollösung zusammengegeben. Falls keine reichliche Kristallbildung eintrat, wurde Hexan zugegeben, das die Löslichkeit herabsetzt.

---

[1]) IV. Mitteilung dieser Reihe sowie ULICH und NESPITAL, Z. physikal. Ch. (B) **16**, 221. 1932. [2]) IV. Mitteilung dieser Reihe sowie ULICH, Chem. Fabr. 4, 278. 1931.

Die Zusammensetzung der Verbindungen wurde durch Chlorbestimmung nachgeprüft. Diese ergab theoretische Werte, soweit nichts anderes bemerkt wird. Ein Mindergehalt von einigen Zehntel Prozenten wurde in Anbetracht der beim Aufbewahren und Abwägen der Substanzen nicht gänzlich zu vermeidenden oberflächlichen Zersetzung und *HCl*-Entwicklung als zulässige Fehlergrenze betrachtet.

Als Lösungsmittel wurde ausschliesslich reinstes Benzol verwandt.

Die mittlere molare Polarisation $\overline{P}$ von Lösungen, die ausser dem dipolfreien Lösungsmittel 1 eine beliebige Zahl fremder Molekülsorten 2, 3 ... (allgemein *i*) in geringer Konzentration enthalten, lässt sich, wie man durch Verallgemeinerung der bekannten DEBYEschen Formeln[1]) leicht zeigen kann, folgendermassen ausdrücken:

$$\overline{P} \equiv \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \overline{V} = x_1 P_1 + \sum x_i P_i . \qquad (1)$$

Hier bedeutet ε die DK der Lösung, die x sind die Molbrüche der durch den Index angegebenen Stoffarten, z. B. $x_1 = \frac{n_1}{n_1 + \sum n_i}$ (wo die n die Molzahlen der Molekülarten in der Lösung bedeuten), die P deren Molpolarisationen. $\overline{V}$, das mittlere Molvolumen der Lösung, ist gegeben durch

$$\overline{V} \equiv \frac{1}{d} \cdot (x_1 M_1 + \sum x_i M_i) . \qquad (2)$$

wo d die Dichte der Lösung und die M die MG der Molekülarten bedeuten.

Wir brauchen uns hier nur mit dem speziellen Fall von Lösungen zu beschäftigen, die in der Weise hergestellt sind, dass n_0 Mole eines reinen Stoffes (z. B. AB) in n_1 Mole Lösungsmittel eingewogen wurden. Dabei ist stets $n_1 \gg n_0$. Der auf das theoretische MG des Stoffes bezogene Molbruch $\frac{n_0}{n_1 + n_0}$ werde mit x_0 bezeichnet. In der Lösung erleiden nun die Moleküle AB Veränderungen, bei denen die Molekülarten 2, 3 ... *i* entstehen, z. B. neben AB noch A, B, AB_2, $(AB)_2$, $(AB_2)_2$ usw. Falls diese Molekülarten einfaches Verhalten zeigen, werden folgende Gesetzmässigkeiten gelten:

1. Wird sich $\overline{V}$ additiv aus konstanten Molvolumen V_1, V_2 ... der Komponenten zusammensetzen:

$$\overline{V} = x_1 V_1 + \sum x_i V_i . \qquad (3)$$

[1]) Z. B. in Anlehnung an die Berechnung in P. DEBYE, Polare Molekeln, S. 46f., Leipzig 1929.

2. Werden sich die Umsetzungen zwischen den gelösten Molekeln annähernd ohne Volumänderungen vollziehen, so dass gilt:

$$n_0 V_0 = \sum n_i V_i. \tag{4}$$

(V_0 ist das Molvolumen der gelösten Molekülart AB, also das „theoretische Molvolumen" des gelösten Stoffes). Aus den Gleichungen (3) und (2) folgt:

$$x_1 V_1 + \sum x_i V_i = \frac{1}{d} \cdot (x_1 M_1 + \sum x_i M_i) \tag{5}$$

oder

$$n_1 V_1 + \sum n_i V_i = \frac{1}{d} \cdot (n_1 M_1 + \sum n_i M_i).$$

Berücksichtigt man weiter Gleichung (4) sowie die Tatsache, dass das Gesamtgewicht der gelösten Teilchen konstant bleibt, d. h. $\sum n_i M_i = n_0 M_0$ sein muss (M_0 = theoretisches MG des Stoffes AB), so folgt:

$$n_1 V_1 + n_0 V_0 = \frac{1}{d} \cdot (n_1 M_1 + n_0 M_0)^{1)}. \tag{6a}$$

Man kann also unter den angegebenen Voraussetzungen, da n_0, n_1, M_0, M_1 und V_1 als bekannt anzusehen sind, V_0 aus der Dichte einer einzigen Lösung berechnen, und zwar gilt, wenn man Gleichung (6a) beiderseits durch $n_1 + n_0$ dividiert und für $\frac{n_0}{n_1 + n_0}$ den theoretischen Molbruch x_0 einführt $\left[\frac{n_1}{n_1 + n_0}\right.$ ist dann gleich $\left.1 - x_0\right]$:

$$V_0 = \frac{1}{x_0} \cdot \left(\frac{M_1 + x_0 \cdot (M_0 - M_1)}{d} - V_1\right) + V_1. \tag{6b}$$

Hat man V_0 bestimmt, so kann man $\overline{V}$ folgendermassen erhalten. Aus Gleichung (3) und (4) ergibt sich:

$$\overline{V} = V_1 - \frac{\sum n_i}{n_1 + \sum n_i} V_1 + \frac{n_0}{n_1 + \sum n_i} V_0.$$

Da nun $n_1 \gg n_0$, so ist $n_1 + \sum n_i \cong n_1 + n_0$[2]). Also folgt:

$$\overline{V} = V_1 + x_0 \cdot \left(V_0 - \frac{\sum n_i}{n_0} V_1\right). \tag{7}$$

[1]) Diese Gleichung gilt übrigens auch, wenn irgendwelche der gelösten Teilchen solvatisiert sind, so dass $\sum n_i M_i$ um einen konzentrationsabhängigen Betrag grösser ist als $n_0 M_0$. Man muss nur voraussetzen, dass auch die betreffenden Solvatationsreaktionen annähernd ohne Volumänderung vor sich gehen, d. h. dass $\sum n_i V_i$ um das Volumen, das die angelagerten Solvensmolekeln im freien Zustand haben, grösser als $n_0 V_0$ ist. [2]) Da bei unseren Messungen $\frac{n_0}{n_1}$ von der Grössenordnung 10^{-3} ist, bleibt auch im Falle vollständiger Dissoziation der eingewogenen Komplexverbindung der Fehler bei obiger Gleichsetzung in der Regel kleiner als 1%.

Der hier auftretende Quotient $\frac{\sum n_i}{n_0}$, der die Zahl der Molekeln angibt, die im Mittel aus einer aufgelösten Molekel des Stoffes AB entstehen, kann unmittelbar aus MG-Bestimmungen abgeleitet werden. Er ist gleich $\frac{M_0}{M}$, wenn M das in der üblichen Weise berechnete mittlere MG des gelösten Stoffes bedeutet. Man kann also, wenn man solche Bestimmungen neben einer Dichtemessung ausführt, $\overline{V}$ und damit auch $\overline{P}$ exakt berechnen, soweit die gemachten Voraussetzungen zutreffen. Das dürfte in Lösungen von Nichtelektrolyten in der Regel mit guter Annäherung der Fall sein. Übrigens ist für Lösungen von Dipolsubstanzen in dipolfreien Medien der Ausdruck $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$ meist so stark mit der Konzentration veränderlich, dass daneben die Änderung von $\overline{V}$ nur eine relativ geringe Rolle spielt. Es braucht also der Wert des Klammerausdrucks in Gleichung (7) nicht sehr exakt bekannt zu sein. Das gilt auch für die von uns untersuchten Lösungen. Wir haben daher für $\frac{\sum n_i}{n_0}$ in jedem Falle einen konstanten Wert gewählt, und zwar denjenigen, der im Konzentrationsbereich um $x_0 = 0{\cdot}001$ (dem verdünntesten Gebiet, in dem exakte DK-Messungen möglich waren) zutrifft. Die so berechneten $\overline{P}$ sind also im Gebiet grösserer Konzentrationen, wo $\frac{\sum n_i}{n_0}$ kleiner wird, etwas zu klein, und zwar in erster Näherung um $x_0\, \overline{P} \cdot \Delta\left(\frac{\sum n_i}{n_0}\right)$, das ist maximal um etwa $0{\cdot}0025 \cdot \overline{P}$.

Nach der Bestimmung von $\overline{P}$ findet man weiter zufolge Gleichung (1):

$$\sum x_i P_i = \overline{P} - P_1 + \sum x_i P_1 .$$

Indem wir wieder $n_1 + n_0$ für $n_1 + \sum n_i$ einsetzen, erhalten wir:

$$\sum x_i P_i = \overline{P} - P_1 + x_0 \frac{\sum n_i}{n_0} P_1 . \tag{8}$$

Auch hier ist, falls die gelösten Molekeln erhebliche Dipolmomente besitzen, das mit x_0 multiplizierte Glied nur ein Bruchteil der Differenz $\overline{P} - P_1$, so dass man für $\frac{\sum n_i}{n_0}$ konstante Werte benutzen kann. Der Fehler, den man dabei begeht, beträgt $x_0 P_1 \cdot \Delta\left(\frac{\sum n_i}{n_0}\right)$, er ist also, wenn man die gleichen konstanten Werte für $\frac{\sum n_i}{n_0}$ benutzt, wie bei Berechnung von $\overline{P}$, dem bei dieser begangenen Fehler entgegengesetzt und wegen des in verdünnten Lösungen nicht allzu grossen Unterschieds zwischen $\overline{P}$ und P_1 nahezu gleich. Beide Vernachlässigungen heben sich also annähernd auf.

$\sum x_i P_i$ ist der Anteil der Gesamtpolarisation, der vom gelösten Stoff herrührt. Dividiert man durch dessen theoretischen Molbruch x_0, so erhält man die Polarisation des gelösten Stoffes pro Mol Einwaage, die mit P_0 bezeichnet sei:

$$P_0 = \frac{P - P_1}{x_0} + \frac{\sum n_i}{n_0} P_1 . \tag{9}$$

P_0 hängt mit den Molpolarisationen der aus dem gelösten Stoff entstandenen einzelnen Molekülsorten zusammen gemäss:

$$P_0 = \frac{\sum x_i P_i}{x_0} \simeq \sum \frac{n_i}{n_0} P_i . \tag{10}$$

Liegt der einfache Fall vor, dass ein aufgelöster Stoff AB im Gebiet grosser, aber der Messung noch zugänglicher Verdünnung nahezu völlig in die Moleküle A und B dissoziiert ist, mit steigender Konzentration aber gemäss dem Massenwirkungsgesetz Molekeln AB bildet, so gilt für kleine Assoziationsgrade in erster Annäherung

$$x_{AB} = K \cdot x_0^2 \quad \text{und} \quad x_A = x_B = x_0 - x_{AB} .$$

Dann erhält man nach Gleichung (10) für P_0:

$$P_0 = P_A + P_B + K x_0 [P_{AB} - (P_A + P_B)] . \tag{11a}$$

Entsprechend findet man in dem Falle, dass ein gelöster Stoff A mit steigender Konzentration nach dem Massenwirkungsgesetz zu Doppelmolekülen A_2 zusammentritt:

$$P_0 = P_A + K x_0 (P_{A_2} - 2 P_A) . \tag{11b}$$

Man erhält also, wenn man P_0 gegen den Molbruch x_0 aufträgt, Kurven, die in der Grenze für kleine x_0 geradlinig ansteigen oder abfallen, und zwar mit einem Neigungswinkel, der durch die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $A + B = AB$ bzw. $2A = A_2$ und die mit dieser Reaktion verknüpfte P-Änderung bestimmt ist. Geradlinige Extrapolation einer P_0—x_0-Kurve bis $x_0 = 0$ wird also, wenn im Messbereich nur geringe Assoziation vorliegt, die P der Dissoziationsprodukte liefern. Von dieser Tatsache ist schon oft Gebrauch gemacht worden.

In den folgenden Tabellen sind die hier entwickelten Formeln und Bezeichnungen benutzt worden. Die bei der Berechnung angewendeten V_0 und $\frac{\sum n_i}{n_0}$ sind jeweils angegeben.

III. Messungsergebnisse.

A. Titantetrachloridverbindungen.

1. Monopropionitrilverbindung $TiCl_4 . C_2H_5CN$. $M_0 = 244{\cdot}8$.

Die Verbindung, die in der Literatur noch nicht angegeben wurde, fällt kristallin aus, wenn die Komponenten ($TiCl_4$ im Überschuss) in Benzol zusammengegeben werden. Smp. 106°. Bei den MG-Bestimmungen (Fig. 1) und DK-Messungen (Tabelle 1 und Fig. 2) wurden je zwei unabhängige Messreihen vorgenommen.

Tabelle 1. $TiCl_4 . C_2H_5CN$.

x_0	ε	$\overline{V}$	$\overline{P}$	P_0
0	2·290	88·42	26·59	—
0·00047	2·316	88·46	26·97	835
0·00157	2·373	88·56	27·80$_5$	800
0·00243	2·419	88·64	28·46	795
0·00260	2·425	88·65	28·55	780
0·00425	2·503	88·80	29·64	740
0·00748	2·627	89·08$_5$	31·32$_5$	655

$t = 16^0$; V_0 wurde durch eine Dichtebestimmung zu 169 gefunden (Summe der Molvolumen der reinen Komponenten $= 109 + 70 = 179$); $\frac{\sum n_i}{n_0} = 0·9$.

2. Dipropionitrilverbindung $TiCl_4 . 2\,C_2H_5CN$. $M_0 = 299·8$.

Auch diese, schon von Henke (loc. cit.) erhaltene Verbindung kristallisiert aus Benzol aus, wenn man die Komponenten in geeignetem Verhältnis zusammengibt. Smp. 112°. Es wurden nur DK-Messungen in zwei Messreihen ausgeführt (Tabelle 2 und Fig. 2).

Tabelle 2. $TiCl_4 . 2\,C_2H_5CN$.

x_0	ε	$\overline{V}$	$\overline{P}$	P_0
0	2·291$_5$	88·31	26·58	—
0·000286	2·313	88·33	26·89	1130
0·000768	2·349	88·37	27·41	1130
0·001393	2·413	88·43	28·31$_5$	1290
0·001940	2·466	88·47	29·04$_5$	1320
0·002902	2·571	88·55	30·43$_5$	1375

$t = 15^0$; V_0 wurde durch eine Dichtebestimmung zu 243 gefunden (Summe der Molvolumen der reinen Komponenten $= 109 + 2 \cdot 70·5 = 250$); $\frac{\sum n_i}{n_0} = 1·8$.

3. Monobenzonitrilverbindung $TiCl_4 . C_6H_5CN$. $M_0 = 292·8$.

Diese, in der Kälte nur zu etwa 1 Gewichtsproz. in Benzol lösliche Verbindung wurde bisher noch nicht beschrieben. Wohl aber hat Henke (loc. cit.) die Verbindung mit 2 Mol Benzonitril erhalten. Auch wir beobachteten, dass in zwei Fällen Präparate ausfielen, die, nach ihrem Cl-Gehalt zu urteilen, etwa 1·1 bzw. 1·3 Mol Benzonitril auf 1 Mol $TiCl_4$ enthielten, also jedenfalls mit der Diverbindung verunreinigt waren. Ein drittes Präparat war analysenrein. Smp. 178°. Es wurden drei MG-Bestimmungen (Fig. 1) mit unabhängigen Einwaagen ausgeführt; die DK-Bestimmungen (Tabelle 3 und Fig. 2) umfassen vier Messreihen. Präparate mit zu geringem Cl-Gehalt wurden nur bei den beiden ersten DK-Messungen und bei der dritten (konzentriertesten) MG-Messung angewandt.

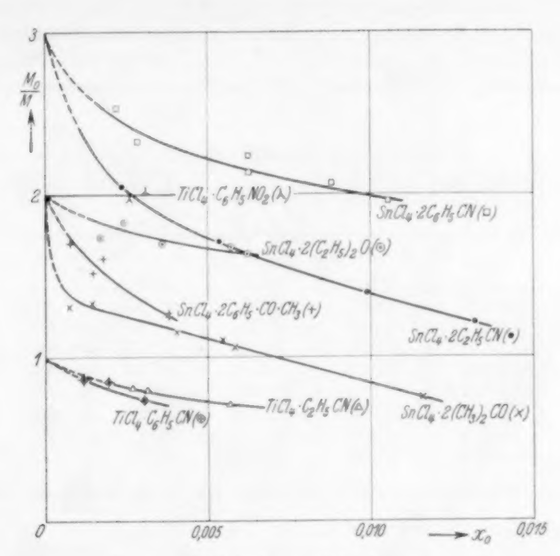


Fig. 1. Molekulargewichtskurven.

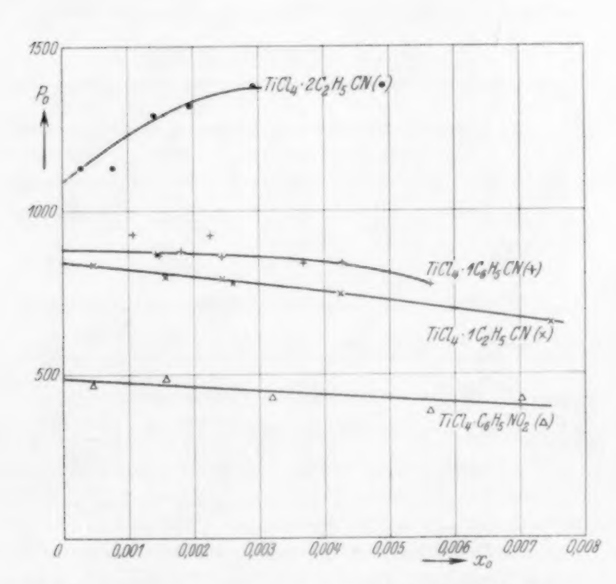


Fig. 2. Polarisationskurven von $TiCl_4$-Verbindungen.

Tabelle 3. $TiCl_4 . C_6H_5CN$.

x_0	ε	$\overline{V}$	$\overline{P}$	P_0
$t = 15·5°$ C.				
0	2·291	88·36	26·58$_5$	—
0·001075	2·357	88·51	27·56	930
0·002255	2·429	88·67	28·62	925
$t = 19°$ C.				
0	2·284$_5$	88·75	26·61	—
0·000715	2·313	88·85	27·05	635
0·001429	2·365	88·95	27·82	870
0·001469	2·367	88·95	27·85	865
0·001806	2·388	89·00	28·15	875
0·002436	2·422	89·09	28·65	860
0·003673	2·489	89·26	29·61	840
0·004270	2·525	89·34	30·11	840
0·005634	2·576	89·53	30·84	775

V_0 wurde zu 210 angenommen (Summe der Molvolumen der reinen Komponenten 109 + 103 = 212); $\frac{\sum n_i}{n_0} = 0·8$.

4. Nitrobenzolverbindung $TiCl_4 . C_6H_5NO_2$. $M_0 = 312·7$.

Diese Verbindung wurde bereits von Reihlen und Hake (loc. cit.) beschrieben. Die beiden MG-Bestimmungen (Fig. 1) sind an unabhängigen Einwaagen ausgeführt, die DK-Bestimmungen (Tabelle 4 und Fig. 2) in einer Messreihe.

Tabelle 4. $TiCl_4 . C_6H_5NO_2$.

x_0	ε	$\overline{V}$	$\overline{P}$	P_0
0	2·291$_5$	88·31	26·58	—
0·000458	2·305	88·32	26·77	470
0·001573	2·336	88·34	27·22	485
0·003207	2·375	88·38	27·78	425
0·005630	2·422	88·43	28·44	385
0·007025	2·476	88·46	29·17	420

$t = 15°$; V_0 wurde durch eine Dichtebestimmung zu 199 ermittelt (Summe der Molvolumen der reinen Komponenten 109 + 102 = 211); $\frac{\sum n_i}{n_0} = 2·0$.

B. Zinntetrachloridverbindungen.

1. Propionitrilverbindung $SnCl_4 . 2\,C_2H_5CN$. $M_0 = 370·6$.

Auch diese Verbindung wurde bereits von Henke (loc. cit.) beschrieben. Wir fanden den Smp. bei 92°. Bei dieser Temperatur sublimiert die Verbindung bereits sehr lebhaft, so dass wir zu den DK-Messungen bei 13° und zu den MG-Messungen sublimierte Präparate benutzten, die wir gewannen, indem wir das auf der Filterplatte des Apparats gesammelte Produkt auf etwa 90° erhitzten und einen schwachen Strom gereinigter Luft hindurchsaugten. Es bildeten sich dann an den benachbarten

kühleren Glaswandungen lange farblose Kristallnadeln, die, ebenso wie die vorher durch Umkristallisation gewonnenen Präparate, theoretische Analysenwerte ergaben. Die Substanz ist in Benzol recht gut löslich (zu mehr als 6 Gewichtsproz.). Die MG-Werte (Fig. 1) entstammen einer Messreihe, die DK-Werte (Tabelle 5 und Fig. 3) dreien.

Tabelle 5. $SnCl_4 . 2\,C_2H_5CN$.

x_0	ε	$\overline{V}$	$\overline{P}$	P_0
$t = 15°$ C.				
0	2·291₅	88·31	26·58	—
0·000397	2·317	88·35	26·95	985
0·000608	2·331	88·37	27·15	990
0·002170	2·437	88·53	28·67	1015
0·002422	2·458	88·56	28·96	1035
0·003035	2·512	88·62	29·70	1080
0·005045	2·699	88·82	32·12	1150
$t = 13°$ C.				
0	2·295₅	88·09	26·57	—
0·000653	2·339	88·15	27·20	1015
(0·00272	2·518	88·36	29·69	1200)
0·00603	2·797	88·70	33·22	1155

V_0 wurde durch eine Dichtebestimmung zu 239 ermittelt (Summe der Molvolumen der reinen Komponenten 116 + 2 · 70·5 = 257); $\frac{\Sigma n_i}{n_0} = 2·0$.

2. Benzonitrilverbindung $SnCl_4 . 2\,C_6H_5CN$. $M_0 = 466·6$.

Auch diese Verbindung wurde von Henke (loc. cit.) beschrieben. Wir bestimmten ihren Smp. zu 114°. Ihre Löslichkeit in Benzol kommt der der Propionitrilverbindung etwa gleich. MG-Bestimmungen (Fig. 1) und DK-Bestimmungen (Tabelle 6 und Fig. 3) wurden in je zwei Messreihen durchgeführt.

Tabelle 6. $SnCl_4 . 2\,C_6H_5CN$.

x_0	ε	$\overline{V}$	$\overline{P}$	P_0
0	2·291₅	88·31	26·58	—
0·001007	2·355	88·41	27·50₅	990
0·001042	2·358	88·41	27·55	960
0·002178	2·439	88·53	28·70	1045
0·002217	2·444	88·53	28·77	1060
0·00430	2·628	88·74	31·22	1150
0·00478	2·666	88·79	31·70	1140

$t = 15°$; V_0 wurde durch eine Dichtebestimmung zu 329 ermittelt (Summe der Molvolumen der reinen Komponenten 116 + 2 · 103 = 322); $\frac{\Sigma n_i}{n_0} = 2·6$.

3. Acetonverbindung $SnCl_4 . 2(CH_3)_2CO$. $M_0 = 376{\cdot}6$.

Diese Verbindung wurde bereits dargestellt von H. Aron[1]). Ihre Löslichkeit in Benzol entspricht etwa der der Nitrilverbindungen. Es wurden drei MG- und zwei DK-Messreihen ausgeführt (Fig. 1 und 3, und Tabelle 7).

Tabelle 7. $SnCl_4 . 2(CH_3)_2CO$.

x_0	ε	V	P	P_0
0	$2{\cdot}291_5$	88·31	26·58	—
0·000465	2·321	88·38	27·02	980
0·001039	2·363	88·47	27·64	1055
0·001522	2·399	88·55	28·16	1075
0·002321	2·459	88·68	29·02	1085
0·002908	2·517	88·77	29·74	1120
0·004305	2·640	88·99	31·45	1165
0·004631	2·666	89·04	31·79	1160

$t = 15^0$; V_0 wurde durch eine Dichtemessung zu 272 ermittelt (Summe der Molvolumen der reinen Komponenten $116 + 2 \cdot 73{\cdot}5 = 263$); $\frac{\sum n_i}{n_0} = 1{\cdot}3$.

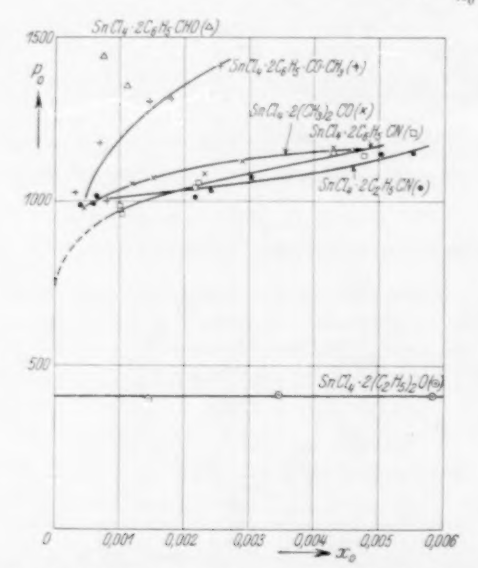


Fig. 3. Polarisationskurven von $SnCl_4$-Verbindungen.

4. Acetophenonverbindung $SnCl_4 . 2CH_3 . CO . C_6H_5$. $M_0 = 500{\cdot}7$.

Diese Verbindung wurde bereits von P. Pfeiffer[2]) beschrieben. Unser Präparat hatte einen Smp. von 138°, während Pfeiffer 131° bis 133° angibt. Die

[1]) H. Aron, Diss., Berlin 1903. [2]) P. Pfeiffer, Lieb. Ann. **376**, 285. 1910.

Löslichkeit in Benzol dürfte etwa $2^1/_2$ Gewichtsproz. betragen. Unsere MG-Bestimmungen (Fig. 1) umfassen drei, die DK-Bestimmungen zwei unabhängige Messreihen (Tabelle 8 und Fig. 3).

Tabelle 8. $SnCl_4.2CH_3.CO.C_6H_5$.

x_0	ε	$\overline{V}$	$\overline{P}$	P_0
0	2·286	88·64	26·60	—
0·000326	2·307	88·70	26·92	1025
0·000696	2·339	88·76	27·39	1180
0·000805	2·337	88·78	27·37	1000
0·001464	2·412	88·90	28·45	1310
0·001790	2·441	88·96	28·87	1315
0·002546	2·530	89·09	30·09	1415

$t=18^0$; V_0 wurde durch eine Dichtebestimmung zu 329 ermittelt (Summe der Molvolumen der reinen Komponenten $116+2\cdot 116·5=349$); $\frac{\sum n_i}{n_0}=1·7$.

5. Benzaldehydverbindung $SnCl_4.2C_6H_5CHO$. $M_0=472·5$.

Auch diese Verbindung wurde von P. Pfeiffer (loc. cit.) beschrieben. Sie wurde ferner von W. Hieber (loc. cit.) auf ihr MG in Nitrobenzollösung untersucht. Dieser fand beim Molbruch 0·00296 annähernd theoretisches MG (451·3), entsprechend einem Wert von $\frac{M_0}{M}=1·05$. In Benzol erwies sich die Verbindung als sehr schlecht löslich. Selbst die geringen Mengen, die bei unserer DK-Messreihe (Tabelle 9 und Fig. 3) in Anwendung kamen (64 und 94 mg auf 14 g Benzol), liessen sich nur durch anhaltendes Erwärmen in Lösung bringen. Wegen der erhöhten Möglichkeit zur Verunreinigung und Zersetzung, die diese Vorbehandlung der Lösungen mit sich bringt, möchten wir auf die Messungen geringeren Wert legen. MG-Bestimmungen konnten bei der geringen Löslichkeit nicht ausgeführt werden.

Tabelle 9. $SnCl_4.2C_6H_5CHO$.

x_0	ε	$\overline{V}$	$\overline{P}$	P_0
0	2·286	88·64	26·60	—
0·000754	2·357	88·81	27·67	1445
0·001114	2·385	88·90	28·08	1355

$t=18^0$; V_0 wurde zu 318 angenommen (Summe der Molvolumen der reinen Komponenten $116+2\cdot 101=318$); $\frac{\sum n_i}{n_0}=1$.

6. Äthylätherverbindung $SnCl_4.2(C_2H_5)_2O$. $M_0=408·7$.

Diese Verbindung ist schon mehrfach beschrieben worden, zuletzt wohl von H. Aron (loc. cit.) und von P. Pfeiffer und Halperin[1]). Sie fällt aus, wenn man 5 cm³ $SnCl_4$ zu 50 cm³ Äther zufliessen lässt. Nach Zusatz von Benzol liess sie sich durch Erwärmen und Abkühlen gut umkristallisieren. In schmelzendem Benzol

[1]) P. Pfeiffer und Halperin, Z. anorg. Ch. 87, 335. 1914.

dürfte ihre Löslichkeitsgrenze bei etwa 4 Gewichtsproz. liegen. Den Smp. bestimmten wir zu 98°, während das Präparat von PFEIFFER und HALPERIN bei etwa 75° weich wurde und bei 83° unter Bläschenentwicklung schmolz. Die MG-Bestimmungen (Fig. 1) umfassen drei unabhängige Messreihen, die DK-Bestimmungen (Tabelle 10 und Fig. 3) eine.

Tabelle 10. $SnCl_4 . 2(C_2H_5)_2O$.

x_0	ε	V	P	P_0^{∞}
0	2·291$_5$	88·31	26·58	—
0·001459	2·323	88·52	27·09	400
0·003477	2·370	88·81	27·84	410
0·005842	2·422	89·14	28·66$_5$	405
0·01282	2·580	90·15	31·10	400

$t = 15^0$; V_0 wurde durch eine Dichtebestimmung zu 302 ermittelt (Summe der Molvolumen der reinen Komponenten $116 + 2 \cdot 104 = 324$); $\frac{\Sigma n_i}{n_0} = 1 \cdot 8$.

IV. Besprechung der Messresultate.

1. Die in den Lösungen bestehenden Dissoziations- und Assoziationsgleichgewichte.

Zunächst sollen vorwiegend die MG-Kurven diskutiert werden, um einen Einblick in die Gleichgewichte zu erhalten, die sich in den Lösungen einstellen. Schreiben wir der Kürze wegen für $MeCl_4$ A und für ein Molekül der angelagerten Stoffe B, so kommen in den Lösungen der Komplexverbindungen $MeCl_4 . X = AB$ und $MeCl_4 . 2X = AB_2$ folgende Gleichgewichte in Frage:

$$\text{I.} \quad AB \rightleftarrows A + B; \qquad K_1 = \frac{c_A \cdot c_B}{c_{AB}}.$$

$$\text{II.} \quad 2AB \rightleftarrows AB_2 + A; \qquad K_2 = \frac{c_A \cdot c_{AB_2}}{c_{AB}^2}.$$

$$\text{III.} \quad AB_2 \rightleftarrows A + 2B; \qquad K_3 = \frac{K_1^2}{K_2} = \frac{c_A \cdot c_B^2}{c_{AB_2}}.$$

$$\text{IV.} \quad AB_2 \rightleftarrows AB + B; \qquad K_4 = \frac{K_1}{K_2} = \frac{c_{AB} \cdot c_B}{c_{AB_2}}.$$

$$\text{V.} \quad 2AB \rightleftarrows (AB)_2; \qquad K_5 = \frac{c_{(AB)_2}}{c_{AB}^2}.$$

$$\text{VI.} \quad 2AB_2 \rightleftarrows (AB_2)_2; \qquad K_6 = \frac{c_{(AB_2)_2}}{c_{AB_2}^2}.$$

Auch weitergehende Polymerisation der Komplexmolekeln dürfte stattfinden, die wir uns in die Reaktionsgleichungen V und VI mit einbegriffen denken.

Beweise dafür, dass völliger Zerfall der aufgelösten Komplexmolekeln möglich ist, liefern die MG-Bestimmungen an $TiCl_4$.Nitrobenzol, die gerade das halbe MG ergaben, ferner die MG-Kurve von $SnCl_4$.2 Benzonitril und $SnCl_4$.2 Propionitril, die den Werten zustreben, die einer Dissoziation in drei Teilen entsprechen. Auf einen partiellen Zerfall von AB_2-Molekeln in AB und B scheinen die Kurven der Verbindungen des Zinnchlorids mit 2 Äther, 2 Acetophenon und 2 Aceton hinzuweisen, während $\frac{M_0}{M}$-Werte kleiner als Eins, also Assoziation, nur bei $TiCl_4$. Propionitril und $TiCl_4$. Benzonitril, bei hohen Konzentrationen auch für $SnCl_4$. 2 Aceton gefunden wurde. Doch ist in diesen Fällen natürlich auch noch neben einer Assoziation gemäss V oder VI eine gleichzeitige partielle Dissoziation möglich. Ebenso ist wohl denkbar, dass die in Fig. 1 für $x_0=0$ zum Ordinatenwert 2 gezogenen Kurven der drei letztgenannten Zinnchloridverbindungen in Wirklichkeit zum Wert 3 hinauflaufen. Überhaupt bedarf die Frage, ob das Vorkommen von Molekülen AB, also mit der KZ 5, in der Lösung sicher erwiesen ist, einer besonderen Untersuchung, denn, wie man leicht sieht, kann man, auch ohne deren Existenz anzunehmen, lediglich unter Berücksichtigung der Gleichgewichte III und VI, alle vorkommenden MG-Werte erklären. Man wird dies um so lieber versuchen, als die KZ 5 nach allen gegenwärtigen Kenntnissen nur eine ganz untergeordnete Rolle spielt[1]). Die Reaktionsgleichung II zeigt, dass der Übergang von Molekeln der KZ 5 in solche der KZ 6 (wir sprechen im folgenden kurz von „Fünfer- und Sechserkomplexen") ohne Änderung der Teilchenzahl erfolgt. Man kann also aus einer einzelnen MG-Bestimmung nicht schliessen, wie dieses Gleichgewicht liegt. Daraus folgt auch, dass, falls keine freien B-Molekeln vorhanden sind, der Quotient $\frac{c_{AB_2}}{c_{AB}}$ einen von der Konzentration unabhängigen Wert haben muss. Besteht dagegen ein Dissoziationsgleichgewicht mit freien B-Molekeln, so strebt dieser Quotient mit sinkender Gesamt-

[1]) Bekanntlich führen geometrische Betrachtungen sogar zu der Aussage, dass die KZ 5 unmöglich sei (HÜTTIG, Z. anorg. Ch. **114**, 24. 1920. **142**, 135. 1925. STRAUBEL, Z. anorg. Ch. **142**, 133. 1925), jedoch wird hierbei Gleichheit der fünf Liganden vorausgesetzt. Der Vorstellung, dass an einem mit 4 Cl-Atomen verbundenen Zentralatom wohl noch ein fremdes Molekül als fünfter Ligand Platz findet, dass der Platz aber für ein zweites Molekül dieser Sorte nicht mehr ausreicht, stehen natürlich keine geometrischen Bedenken im Wege.

konzentration gegen Null, falls K_2 einen endlichen Wert hat, denn es ist[1])

$$\frac{c_{AB_2}}{c_{AB}} = \sqrt{K_2 \cdot \frac{c_{AB_2}}{c_A}} = \sqrt{K_2 \cdot \frac{c_{AB_2}}{c_{AB_2} + c_B}},$$

c_B muss aber bei sinkender Gesamtkonzentration neben AB_2 immer mehr hervortreten. Man wird also versuchen müssen, ob man aus dem Konzentrationsverlauf der MG-Kurven Schlüsse auf die Existenz von Fünferkomplexen ziehen kann.

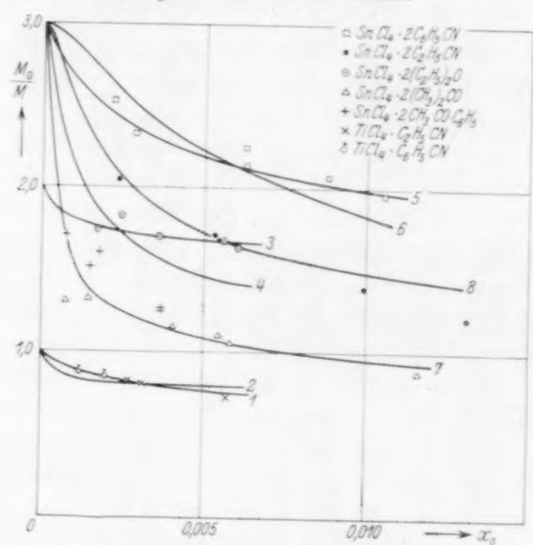


Fig. 4. Theoretische Molekulargewichtskurven bei Annahme bestimmter Dissoziations- und Assoziationsgleichgewichte (Erklärung im Text).

Das ist in der Tat der Fall. So kann man die Kurven für $TiCl_4$. Propionitril und $TiCl_4$. Benzonitril gut wiedergeben, wenn man $c_{AB_2} = 0$ setzt, allein unter Berücksichtigung des Gleichgewichts V. Kurve 1 in Fig. 4 zeigt den Verlauf der MG-Kurven, den man mit $K_5 = 0{\cdot}175$, K_1 und $K_2 = 0$ erhält[2]). Wie man sieht, entspricht diese Kurve recht gut den Messwerten[3]). Dagegen erhält man mit der ent-

[1]) Angenommen ist hierbei, dass ein Stoff AB eingewogen wurde. Dann können A-Molekeln nur nach I und II entstehen, und es muss gelten: $c_A = c_{AB_2} + c_B$. Ist ein Stoff AB_2 eingewogen, so können AB-Molekeln nur nach IV entstehen; dann ist es selbstverständlich, dass der obige Quotient mit der Verdünnung wächst.

[2]) Konzentrationsmass ist bei den Zahlenangaben für K stets der Millimolbruch ($c = x \cdot 10^{-3}$).

[3]) Die höchste Konzentration für $TiCl_4$. Benzonitril ist weggelassen, da, wie erwähnt, die Messung mit einem unreinen Präparat ausgeführt wurde.

gegengesetzten Annahme ($c_{AB}=0$) zu flachen Verlauf, wie Kurve 2 in Fig. 4, die mit $K_2=\infty$, $K_3=0$, $K_6=6{\cdot}6$ konstruiert ist, zeigt. Eine unter derartigen Annahmen konstruierte Kurve könnte übrigens den Wert 0·75 für $\frac{M_0}{M}$ nur dann unterschreiten, wenn die Assoziation über die Bildung von Doppelmolekeln hinausführte. Der Wert 0·714, der für die Propionitrilverbindung bei $x_0=0{\cdot}00570$ gefunden wurde, wäre nur bei Annahme von durchschnittlich etwa $2^1/_2$facher Assoziation der AB_2-Molekeln zu erklären. Das ist aber, insbesondere auch im Hinblick auf den flachen Verlauf der P-Kurve, ganz unwahrscheinlich. Man kann also wohl mit Sicherheit sagen, dass in Benzollösungen von $TiCl_4$. Propionitril und $TiCl_4$. Benzonitril Fünferkomplexe und deren Assoziationsprodukte gegenüber den Sechserkomplexen stark überwiegen.

Weiter kann man die MG-Kurven von $SnCl_4$. 2 Äther gut unter der Annahme $c_{AB_2}=0$ wiedergeben, aber nicht mit der Annahme $c_{AB}=0$. Das zeigt Kurve 3 in Fig. 4, die mit $K_5=0{\cdot}49$, $K_4=\infty$, K_2 und $K_1=0$ konstruiert ist, im Gegensatz zu Kurve 4 mit $K_3=1{\cdot}71$, $K_2=\infty$, K_4 und $K_6=0$. Kurve 4 verläuft viel zu steil; zöge man auch eine Assoziation der Sechserkomplexe in Betracht, so würde der Verlauf noch steiler sein[1]). Es ist also zu folgern, dass $SnCl_4$ mit Äther in Lösung ganz vorwiegend $SnCl_4$. 1 Äther-Molekeln (Fünferkomplexe) bildet.

Das gleiche gilt für die $SnCl_4$-Benzonitrilverbindung. Hier gelingt die Deutung der MG-Messungen sehr gut mit $K_1=3{\cdot}7$, $K_5=0{\cdot}068$, $K_2=0$, $K_4=\infty$, also $c_{AB_2}=0$ (Kurve 5 der Fig. 4). Dagegen gibt die Annahme $c_{AB}=0$ einen falschen Verlauf, wie Kurve 6 zeigt, die mit $K_3=58{\cdot}4$, $K_2=\infty$, K_4 und $K_6=0$ konstruiert ist. Annahme von Assoziation der AB_2-Molekeln würde die Abweichung noch vergrössern.

Dieses Resultat, dass Fünferkomplexe nachweisbar und sogar in einigen Fällen weit stabiler sind als Sechserkomplexe, hat uns selbst zunächst überrascht. Doch lassen sich die MG- und, wie im folgenden gezeigt wird, auch die DK-Messungen nur in dieser Weise deuten. Man wird also die Anschauung, dass Fünferkomplexe praktisch kaum

---

[1]) Durch Änderung des Zahlenwertes von K_3 könnte man Kurve 4 wohl verschieben, aber ihr Gesamtcharakter würde sich nicht ändern. D. h. es ist immer möglich, die Kurve so zu konstruieren, dass sie einzelnen Messwerten entspricht, aber sie kann nie allen zugleich nahekommen. Das gilt sinngemäss auch für die anderen als „falsch“ beurteilten Kurvenzüge.

vorkommen, verlassen müssen, zumal sie, wie oben bemerkt, in Fällen, wie den hier vorliegenden, durch geometrische Erwägungen nicht gestützt werden kann. Wahrscheinlich sind aber geometrische Gründe für die Bevorzugung der KZ 6 im kristallisierten Zustand massgebend.

Der in einigen Fällen zu beobachtende völlige Zerfall der Verbindungen in ihre Komponenten wird vermutlich durch die Affinität des $SnCl_4$ zum Benzol befördert. Dass eine solche besteht, wird durch DK-Messungen an $SnCl_4$-Benzollösungen wahrscheinlich gemacht, deren Resultate auf die Bildung einer Verbindung (vielleicht $SnCl_4 \cdot C_6H_6$) hindeuten (siehe eine folgende Veröffentlichung). Auf jeden Fall ist aber der Zusammenhalt der $TiCl_4$- und $SnCl_4$-Komplexe erheblich schwächer, als der der früher untersuchten Viererkomplexe von *Al*-, *B*- und *Be*-Halogeniden, die nicht die geringste Tendenz zum Zerfall in ihre Komponenten erkennen liessen[1]).

Über das Auftreten von Sechserkomplexen in den Lösungen ist folgendes zu sagen: Die soeben besprochenen Fälle von $TiCl_4 \cdot$ Propionitril, $TiCl_4 \cdot$ Benzonitril, $SnCl_4 \cdot 2$ Äther und $SnCl_4 \cdot 2$ Benzonitril, natürlich auch $TiCl_4 \cdot$ Nitrobenzol, geben, soweit die MG-Messungen in Betracht kommen, überhaupt keinen Anhaltspunkt dafür, dass in ihren Lösungen solche Komplexe vorkommen. (Aus den *P*-Kurven lassen sich, wie wir sehen werden, vielleicht einige Hinweise darauf ableiten.) Dagegen kann man mit Sicherheit auf das Vorkommen solcher Komplexe schliessen aus dem Umstand, dass Verbindungen der Zusammensetzung AB_2 nur dann höhere als theoretische MG-Werte $\left(\frac{M_0}{M} < 1\right)$ liefern können, wenn Molekeln AB_2 und deren Assoziationsprodukte in ihnen reichlich vorkommen. Denn andernfalls würden, auch wenn die vorhandenen *AB*-Molekeln sich bis zu beliebigen Graden polymerisierten, die überschüssigen, in der Lösung frei existierenden *B*-Molekeln allein schon die theoretische Teilchenzahl repräsentieren. Das Auftreten solcher MG-Werte beweist also, dass in den Lösungen von $SnCl_4 \cdot 2$ Aceton Sechserkomplexe vorkommen, und sehr wahrscheinlich auch in denen von $SnCl_4 \cdot 2$ Acetophenon und $SnCl_4 \cdot 2$ Propionitril, da diese, falls die Löslichkeitsverhältnisse es gestattet hätten, die Kurven zu höheren Konzentrationen zu verfolgen, sicherlich auch noch $\frac{M_0}{M}$-Werte kleiner als Eins geliefert hätten.

---

1) Vgl. die I., III. und IV. Mitteilung dieser Reihe.

Die $SnCl_4$. 2 Aceton-MG-Werte lassen sich mit den Annahmen: $c_{AB}=0$, $K_3=0{\cdot}12$, $K_6=0{\cdot}04$ recht gut wiedergeben, wie Kurve 7 der Fig. 4 zeigt. Auch die MG-Messungen an $SnCl_4$. 2 Acetophenon, die mit in die Figur eingezeichnet sind, entsprechen einem ähnlichen Kurvenverlauf.

2. Analyse der P_0-Kurven.

Die Auswertung der P_0-Kurven wird in der Reihenfolge der Tabellen des Abschn. III vorgenommen.

Die Verbindung $TiCl_4$. 1 Propionitril zeigt auch in ihrer P-Kurve dasselbe einfache Verhalten wie die früher untersuchten Verbindungen der Aluminiumhalogenide usw. Der Grenzwert für unendliche Verdünnung (840) entspricht offenbar dem Molekül $TiCl_4$. 1 Propionitril, der Abfall mit steigender Konzentration wird durch das Auftreten von Assoziationsprodukten bedingt. Im Einklang hiermit verläuft die P-Kurve von $TiCl_4$. 2 Propionitril gegen einen Grenzwert, der dem völligen Zerfall in $TiCl_4$. 1 Propionitril + 1 Propionitril entspricht; dieser Wert ist nach Gleichung (10) zu 840 + 250[1]) = 1090 zu berechnen. Der Anstieg, den die Kurve im Gegensatz zu der der Monoverbindung mit steigender Konzentration zeigt, deutet darauf hin, dass sich auch Sechserkomplexe bilden, denen ein wesentlich höherer P_0-Wert als 1090 zukommen muss.

Die Verbindung $TiCl_4$. 1 Benzonitril verhält sich genau so wie die mit 1 Propionitril. Ihr Grenzwert, das ist die Molpolarisation der Fünferkomplexe, ist 880. Die beiden Messungen mit einem an Benzonitril reicheren Präparat geben höhere P_0, was ebenfalls das Auftreten von Sechserkomplexen mit wesentlich grösserer Molpolarisation verrät.

Die $TiCl_4$. Nitrobenzol-Verbindung ist vollständig in die Komponenten zerfallen. Ihr P_0-Wert, im Mittel 437, muss also gleich der Summe der P ihrer Komponenten sein. Diese ergibt sich in der Tat zu 45[2]) + 382[3]) = 427.

Die $SnCl_4$. 2 Propionitril-Verbindung erleidet in grosser Verdünnung vollständigen Zerfall, ihre P-Kurve muss also gegen den

---

[1]) Literaturzitate für Polarisationen und Dipolmomente werden nicht aufgeführt, soweit diese Arbeiten entstammen, die in P. Debye (Polare Molekeln, Dipolmoment-Tabelle mit 1. und 2. Nachtrag) zusammengestellt sind. [2]) Für $TiCl_4$ in Benzol fanden wir $P=45$. [3]) 382 nach Bergmann, Engel und Sandor. Die niedrigeren Werte von Hassel und Uhl sowie Williams und Schwingel (368 und 348) sind zu tief extrapoliert.

Wert 60[1]) $+2\cdot 250=560$ verlaufen. Der sehr steile Abfall der $\frac{M_0}{M}$-Kurve lässt verständlich erscheinen, dass bereits für die verdünnteste der untersuchten Lösungen P etwa 1000 ist. Eine Aussage darüber, welche Art von Komplexmolekeln in den Lösungen vorherrscht, ist leider nicht möglich, da der erste Teil der MG-Kurve sowohl der Kurve 5 der Fig. 4 (Fünferkomplexe im Dissoziations- und Assoziationsgleichgewicht) als auch den Kurven 4 und 6 (Sechserkomplexe im Dissoziationsgleichgewicht) ähnlich ist (siehe Fig. 4). Kurve 8 ist ein Analogon zu 4 und 6 mit $K_3=7{\cdot}7$. Weitere Folgerungen aus der P-Kurve sind also nicht möglich.

Für $SnCl_4$. 2 Benzonitril darf das Vorwiegen von Fünferkomplexen in verdünnten Lösungen als gesichert angesehen werden. Der Grenzwert von P_0, der vollständiger Dissoziation entspricht, ist $60+2\cdot 340=740$. Er passt gut zu der Kurve. Mit Hilfe der oben angegebenen Gleichgewichtskonstanten kann man die Konzentrationen der verschiedenen Molekelarten und weiter ihre Anteile an P_0 gemäss Gleichung (10) berechnen. Hierbei ist $P_A=60$, $P_B=340$ zu setzen, P_{AB} als Unbekannte zu betrachten. Man findet z. B. (Konzentrationen in Millimolbrüchen $c=x\cdot 10^3$):

c_0	P_0	c_A	c_B	c_{AB}	$c_{(AB)_2}$	$\frac{c_A}{c_0} P_A$	$\frac{c_B}{c_0} P_B$	$\frac{c_{AB}}{c_0} P_{AB}$	P_{AB}
1	970	0·68	1·68	0·31	0·01	40	570	360	1160
2	1040	1·04	3·04	0·86	0·05	30	515	490	1140

Der Anteil, den die assoziierten Moleküle $(AB)_2$ zu P_0 beitragen, ist bei der Berechnung vernachlässigt worden. Ein geringer Gehalt an AB_2-Molekeln, für die (siehe unten) ein hoher P-Wert (etwa 1900) wahrscheinlich ist, würde allerdings P_{AB} wesentlich erniedrigen, z. B. erhält man, wenn man im Falle $c_0=1$, $c_{AB_2}=0{\cdot}08$ setzt, $P_{AB}=1000$. Man kann diesen Wert vielleicht als unteren Grenzwert annehmen, 1150 als oberen.

Ob die MG-Kurve von $SnCl_4$. 2 Aceton dem Zerfall in $AB+B$ oder in $A+2B$ zustrebt, lässt sich aus den Messungen nicht entscheiden. Der Verlauf der Kurve 7 in Fig. 4, die vollkommenen Zerfall ohne erhebliche Beteiligung von Fünferkomplexen annimmt, scheint aber dem tatsächlichen Verhalten recht gut zu entsprechen. Der Grenzwert der P-Kurve wäre dann $60+2\cdot 175=410$. Mit Hilfe der

[1]) Für $SnCl_4$ in Benzol fanden wir $P=58$.

Konstanten, die der Kurve 7 zugrunde liegen, erhält man folgende Konzentrationen und P-Anteile (derjenige der Doppelmoleküle ist wieder vernachlässigt worden, $P_A = 60$, $P_B = 175$, P_{AB_2} wird berechnet):

c_0	P_0	c_A	c_B	c_{AB_2}	$c_{(AB_2)_2}$	$\frac{c_A}{c_0} P_A$	$\frac{c_B}{c_0} P_B$	$\frac{c_{AB_2}}{c_0} P_{AB_2}$	P_{AB_2}
1	1035	0·27	0·54	0·69	0·02	15	100	920	1330
2	1095	0·34	0·68	1·47	0·09	10	60	1025	1390

Nimmt man an, dass in Wirklichkeit ein Teil der A- und AB_2-Molekeln unter Bildung von AB-Molekeln reagiert hat, so ändert sich an den Werten für P_{AB_2} nichts Wesentliches, wenn, wie nach den später festgestellten Gesetzmässigkeiten zu erwarten ist, $P_{AB} \simeq 600$ ist. Denn dann wäre $P_{AB_2} + P_A \simeq 2\, P_{AB}$.

Gilt für die Zinnchlorid-Acetophenon-Verbindung qualitativ dasselbe wie für die Acetonverbindung, was sehr wahrscheinlich ist, so würde deren P-Endwert bei $60 + 2 \cdot 225 = 510$ liegen. Obwohl dieser Endpunkt höher ist als der der Acetonverbindung, kreuzen sich die beiden Kurven augenscheinlich bei $x_0 = 0{\cdot}0004$ (siehe Fig. 3), weil die Acetophenonkurve wegen der stärkeren Dissoziation der Verbindung stärker abfällt[1]). (Dasselbe gilt übrigens auch für die P-Kurven der Verbindungen $SnCl_4 . 2$ Benzonitril und $SnCl_4 . 2$ Propionitril.) Man kann die MG-Kurve der Acetophenonverbindung recht gut wiedergeben mit $K_3 = 0{\cdot}325$ und $K_6 = 0{\cdot}04$. Die wie bei den vorhergehenden Verbindungen durchgeführte Berechnung ergibt dann die Polarisation des Sechserkomplexes im Mittel gleich 1750. Auch dieser Wert wird bei Annahme eines geringen Gehalts an AB-Komplexen kaum geändert.

Für $SnCl_4 . 2$ Benzaldehyd darf man vielleicht, da die Verbindung nach HIEBER (siehe oben) in Nitrobenzol annähernd das theoretische MG ergibt, annehmen, dass sie in Benzol ebenfalls nicht zerfällt. Dann würde man folgern können, dass der (nur in grossem Fehlerbereich angebbare) Grenzwert 1350 bis 1500 die Molpolarisation des Sechserkomplexes darstellt.

$SnCl_4 . 2$ Äther gibt einen konstanten P-Wert, der zufolge der MG-Kurve dem System $SnCl_4 . 1$ Äther $+ 1$ Äther entsprechen muss. Da die Polarisation des Äthers 57 ist, folgt für $SnCl_4 . 1$ Äther $P = 404 - 57 = 347$.

[1]) Es muss also bei höheren Verdünnungen eine nochmalige Kreuzung eintreten.

3. Dipolmomente und Struktur der Komplexmolekeln.

In Tabelle 11 sind die gefundenen Molpolarisationen von Komplexmolekeln zusammengestellt. Aus den P sind durch Abzug von P^{E+A} die Orientierungspolarisationen P^0 berechnet, aus diesen wieder die Dipolmomente μ (in 10^{-18} elektrostat. Einh.) nach: $\mu = 0{\cdot}01273 \cdot \sqrt{T \cdot P^0}$. Die P^{E+A} der Komplexe müssen annähernd gleich der Summe der P^{E+A} ihrer Komponenten sein. Für $SnCl_4$ und $TiCl_4$ sind diese von uns[1]) zu 45 bzw. 40 bestimmt worden, für die Liganden haben wir die Refraktion zuzüglich eines 10- bis 20%igen Aufschlags eingesetzt. Bei der erheblichen Grösse von P braucht der Wert von P^{E+A} übrigens nur ungefähr bekannt zu sein und ist daher von uns abgerundet worden. Sodann sind in der Tabelle die μ der Liganden angegeben (μ_X) und die für die Halogenidgruppe anzunehmenden Teilbeträge des Moments [$\mu - \mu_X$ bzw. bei den Sechserkomplexen, $\mu - \sqrt{2} \cdot \mu_X$, in der Annahme, dass die Momente der beiden angelagerten Molekeln etwa im Oktaederwinkel (90°) zueinander stehen]. Über Sinn und Berechtigung einer derartigen Bestimmung des Moments der Halogenidgruppe vgl. die III. Mitteilung dieser Reihe.

Tabelle 11. Zusammenstellung der gefundenen Polarisationen und Dipolmomente.

Komplex	P	P^{E+A}	P^0	μ	μ_X	$\mu - \mu_X$ bzw. $\mu - \sqrt{2} \cdot \mu_X$
$TiCl_4$.1 Propionitril .	840	60	780	6·05	3·34 3·66	2·71 2·39
$TiCl_4$.1 Benzonitril .	880	75	805	6·16	3·90	2·24
$SnCl_4$.1 Benzonitril .	1150 1000	80 80	1070 920	7·06 6·55	3·90 3·90	3·16 2·65
$SnCl_4$.1 Äthyläther .	347	70	277	3·60	1·14	2·46
$SnCl_4$.2 Aceton. . . .	1350	80	1270	7·7	2·72	3·9
$SnCl_4$.2 Acetophenon	1750	130	1620	8·7	2·97	4·5
$SnCl_4$.2 Benzaldehyd	1350 bis 1500	120	1200 bis 1400	7·5–8·1	2·75	3·6–4·2

Die Momente der Komplexverbindungen haben also eine beträchtliche Grösse, namentlich die der Komplexe mit der KZ 6. Diese sind also nicht symmetrisch gebaut. In keiner unserer Messreihen, auch derjenigen, die nicht die Auswertung von Dipolmomenten gestatteten, ist irgendein Hinweis dafür zu finden, dass es $TiCl_4$- oder $SnCl_4$-

[1]) Siehe eine spätere Veröffentlichung.

Komplexe ohne Dipolmoment (in trans-Konfiguration) gibt. Die Möglichkeit, dass solche in geringer Menge im Gleichgewicht mit den asymmetrischen Molekeln auftreten, bleibt immerhin offen. In diesem Falle wären die wahren Momente der unsymmetrischen Formen noch grösser, als die von uns berechneten.

Wahrscheinlicher ist es wohl, dass es $SnCl_4$-Sechserkomplexe mit trans-Konfiguration praktisch gar nicht gibt, wofür die gefundenen Dipoleigenschaften folgende Deutung zulassen: Wird an ein $SnCl_4$-Molekül ein erstes Dipolmolekül X angelagert, so entsteht ein Fünferkomplex, dessen Ladungsverteilung in Fig. 5 schematisch dargestellt ist. Soll ein weiteres X-Molekül angelagert werden, so muss es mit seinem negativen Pol zum Sn-Atom vordringen. Dem wirkt die Abstossung der das Sn umringenden negativen Ladungen (der Cl-Atome und des negativen Pols der angelagerten X-Molekel) entgegen. Aus der Figur wird nun deutlich, dass die zur Anlagerung günstige Orientierung freier, sich nähernder X-Molekeln am ehesten dort zu erwarten ist, wo sich die positiven Ladungen im Fünferkomplex am meisten häufen, das ist in der Nachbarschaft des schon angelagerten X-Moleküls. Die zweite Anlagerung muss also weit überwiegend in cis-Stellung erfolgen. Die bekannten Fälle von Sechserkomplexen $[MeA_4B_2]$ mit cis-trans-Isomerie betreffen Verbindungen, die sich durch ausgesprocheneren Salzcharakter vom $SnCl_4$ unterscheiden. Man wird dann eine andere Entstehungsweise der Komplexe (Ionenanlagerung) anzunehmen haben, so dass die eben angestellten Betrachtungen ihre Gültigkeit verlieren. Ob auch in den kristallisierten Sechserkomplexverbindungen von $SnCl_4$ und $TiCl_4$ allein die cis-Form vorliegt, ist durch unseren Befund zwar nicht bewiesen, aber doch wohl wahrscheinlich gemacht. Tatsächlich konnten cis-trans-Isomerien bei diesen Verbindungen noch nicht aufgefunden werden.

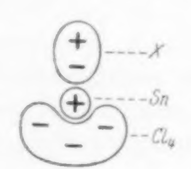


Fig. 5. Schema der Ladungsverteilung in einer Anlagerungsverbindung $SnCl_4 . X$.

Die **Teilmomente der Halogenidgruppen** sind, ebenso wie wir es bei den Aluminiumhalogeniden fanden, annähernd konstant, aber kleiner als dort. Und zwar ergeben sich für $TiCl_4$ und $SnCl_4$ in den Fünferkomplexen Werte um 2·5, für $SnCl_4$ in den Sechserkomplexen Werte um 4.

Für die **Struktur** der Fünferkomplexe $MeCl_4 . X$ scheint uns hauptsächlich die einer trigonalen Bipyramide (drei Cl und das von

ihnen symmetrisch umgebene *Me* in einer Ebene, das vierte *Cl* unter das *X*-Molekül über dieser) in Frage zu kommen. Berechnet man unter dieser Voraussetzung das Moment, das die $MeCl_4$-Gruppe besitzen würde, wenn sie aus starren Ionenkugeln mit den von RABINOWITSCH und THILO[1]) angegebenen Radien (Sn^{++++} 0·74, Ti^{++++} 0·64, Cl^- 1·91) bestünde, so findet man für $SnCl_4$ 12·6, für $TiCl_4$ 12·2[2]). Für die Sechserkomplexe kommt asymmetrisch-oktaedrische Struktur in Betracht. Ein solches Modell würde, aus starren Ionenkugeln aufgebaut, für die $SnCl_4$-Gruppe ein Moment von 17·8 ergeben. Der Vergleich dieser theoretischen Momente mit den experimentell gefundenen zeigt, dass sie annähernd fünfmal grösser sind, — ein Hinweis darauf, dass in Wirklichkeit weder die Radien der Atome mit den Ionenradien übereinstimmen, noch die Atome volle Ionenladungen tragen. Das Verhältnis des unter der Annahme starrer Ionenkugeln berechneten Moments zu dem experimentell gefundenen stellt eine Masszahl dar für die Abweichung der Bindung vom Idealfall strenger Heteropolarität, die wir daher als „Polaritätsquotient" bezeichnen

Tabelle 12. Polaritätsquotienten von Chlorverbindungen.

	$BeCl_2$ KZ 4	$AlCl_3$ KZ 4	$SnCl_4$ KZ 6	$TiCl_4$ KZ 5	$SnCl_4$ KZ 5	*C—Cl*	*HCl*
Anordnung der Chloridgruppe	dichteste Packung	trigon. Pyram. in dichtester Packung	regul. Okt.-Stumpf	trigon. Pyram.	trigon. Pyram.	Abstd. 2·05 Å	Abstd. 1·91 Å
μ_{theor}	11	14	17·8	12·2	12·6	9·8	9·1
μ_{exp}	5·6	5·5	4	2·5	2·5	1·5[3])	1·0
Q	0·51	0·39	0·225	0·21	0·20	0·15	0·11

wollen. In Tabelle 12 ist dieser Quotient *Q* für diejenigen Chloride zusammengestellt, für die er bisher angebbar ist[4]). Er zeigt deutliche Abstufung; wie zu erwarten war, ist $BeCl_2$ und $AlCl_3$ weit polarer gebaut als $SnCl_4$ und $TiCl_4$[5]).

[1]) RABINOWITSCH und THILO, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 294. 1929. [2]) Bei tetragonaler Anordnung (die vier *Cl* in einer Ebene, das *Me* senkrecht über ihrer Mitte) ist bei Einsetzung der angegebenen Radien eine gleichzeitige Berührung des *Me* mit allen vier *Cl* nicht möglich. [3]) Nach A. EUCKEN und L. MEYER, Physikal. Z. **30**, 397. 1929. [4]) Für BCl_3 ist ein theoretisches Moment nicht angebbar, da eine Anordnung, bei der die drei Cl^- das B^{+++}-Ion gleichzeitig berühren können, nicht existiert. μ_{exp} ist 4·5. [5]) Da bei der Berechnung der μ_{exp} der komplex gebundenen Halogenide das im Liganden induzierte Moment vernachlässigt wird, stellen die μ_{exp} nur obere Grenzwerte dar. Die Korrekturen, die an ihnen anzu-

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. In den benzolischen Lösungen von $TiCl_4$- und $SnCl_4$-Komplexverbindungen treten sowohl Molekeln der KZ 5 als auch solche der KZ 6 auf. Die Tendenz zur Bildung der letzteren ist bei den *Sn*-Verbindungen grösser als bei den *Ti*-Verbindungen, und bei den Ketonverbindungen grösser als bei den Nitril- und Ätherverbindungen. In manchen Fällen neigen die Komplexe zu völligem Zerfall in ihre Komponenten.

2. Sowohl die Komplexe mit der KZ 5 als auch die mit der KZ 6 besitzen hohe Dipolmomente. Letztere haben also cis-Konfiguration; Anzeichen für das Vorhandensein symmetrisch gebauter Komplexe mit der KZ 6 (trans-Konfiguration) wurden nicht gefunden. Die gefundenen Dipoleigenschaften geben eine plausible Erklärung hierfür.

3. Die Teilmomente der $TiCl_4$- und $SnCl_4$-Gruppe in den Komplexmolekeln sind kleiner als die der $AlCl_3$- und $BeCl_2$-Gruppe. Es werden einige „Polaritätsquotienten" mitgeteilt, die die Abweichung des Bindungscharakters vom Idealfall der rein polaren Bindung charakterisieren.

4. Formeln für die Polarisation von Lösungen dissoziierender und assoziierender Stoffe werden abgeleitet.

Die Messungen wurden im Physiko-chemischen Institut der Universität Rostock ausgeführt. Für die Möglichkeit hierzu sagen wir Herrn Prof. Walden unseren besten Dank. Es wurden zum Teil Mittel benutzt, die die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt hatte, wofür wir ebenfalls danken.

bringen wären, um die wahren Momente zu erhalten, sind in erster Annäherung um so grösser, je grösser das Moment der Gruppe selbst ist. Die korrigierten *Q*-Werte würden also im allgemeinen die gleiche Reihenfolge, aber etwas kleinere Abstufung zeigen als die der Tabelle 12. Der Unterschied zwischen den *Q* der beiden $SnCl_4$-Anordnungen könnte als Folge der Korrektur wegfallen.

Rostock und Bonn, im Januar 1932.

Über die Quantenausbeute bei der photochemischen Zersetzung von Diazoessigester.

Von

Erich Wolf.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe i. B.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 12. 31.)

Es wurden Absorptionsspektrum und Dipolmoment des Diazoessigesters in Lösung bestimmt sowie die Quantenausbeute bei seiner photochemischen Zersetzung. Auch werden einige Lichtfilterkombinationen für Ultraviolett angegeben.

Einleitung.

Die Diazo- und Azoverbindungen erweisen sich, wie sehr viele organische Stickstoffverbindungen, als ausserordentlich lichtempfindlich[1]). Sie spalten unter Einstrahlung photochemisch wirksamen Lichtes Stickstoff ab, dessen Menge ein Mass sein kann für die Anzahl zersetzter Moleküle. Die wenigen, bisher quantitativ photochemisch untersuchten Beispiele[2]) dieser Stoffklasse ergaben eine Lichtempfindlichkeit, die der des Chlorsilbers[3]) annähernd gleichkommt und sie unter bestimmten Bedingungen sogar übertrifft.

Für den photochemischen Primärprozess kann man allgemein wohl mit Bestimmtheit die Gültigkeit des EINSTEINschen Äquivalentgesetzes annehmen. Die sekundären, besonders in Lösung oft sehr verwickelten Reaktionen aber sind, da es kaum möglich ist, den Primärvorgang selbst direkt zu fassen, für die sich ergebenden Quantenausbeuten $\gamma = \frac{N}{Q}$[4]) massgebend, die in diesen Fällen daher auch meist nicht ganzzahlig sind. Die Quantenausbeute wird nicht nur von der

---

[1]) GREEN, CROSS und BEVAN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 3131. 1890. K. J. P. ORTON, COATES und BURDETT, Pr. chem. Soc. **21**, 168. 1905. O. RUFF und STEIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 1668. 1912. A. HANTZSCH und MARTIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 2506. 1912. G. KÖGEL, Z. wiss. Phot. **24**, 216. 1927. A. SEYEWETZ und MOUNIER, C. r. **186**, 953. 1928. [2]) R. C. RAMSPERGER, J. Am. chem. Soc. **50**, 123. 1928. J. EGGERT und W. SCHRÖTER, Z. Elektrochem. **34**, 602. 1928. Z. wiss. Phot. **28**, 1. 1931. [3]) P. FELDMANN, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 449. 1931. [4]) N ist die Anzahl zersetzter Moleküle; Q ist die Anzahl der in der gleichen Zeit eingestrahlten Lichtquanten.

Frequenz, also von der Grösse der eingestrahlten Lichtquanten abhängig sein, sondern auch von der Art der das angeregte oder bereits dissoziierte Molekül umgebenden Moleküle und den damit verbundenen Reaktionsmöglichkeiten.

Der Zustand, in dem sich die Moleküle in Lösung befinden, ist abhängig sowohl von deren polaren Eigenschaften als auch von denen der Lösungsmittelmoleküle, die zur Bildung assoziierter und solvatisierter Komplexe führen können. Einigen Aufschluss hierüber gibt einerseits eine Messung des Dipolmoments des Diazoessigesters und andererseits die Konzentrationsabhängigkeit der Absorptionsbanden. Für eine Beurteilung des Reaktionsverlaufs in verschiedenen Lösungsmitteln und bei Licht verschiedener Wellenlängen war auch eine genaue Kenntnis der Absorptionsbanden, insbesondere ihre Abhängigkeit vom Lösungsmittel erforderlich.

I. Teil.

Absorption und Dipolmoment.

Absorptionsmessungen.

Die Absorptionskurven des Diazoessigesters wurden mit Hilfe eines Hilger-Quarzspektrographen mittlerer Grösse nach der Sektorenmethode aufgenommen. Als Lichtquelle diente ein Eisen-Kupferbogen. Zur Erreichung grosser Genauigkeit wurden meist besonders geschnittene und geeichte Metallsektoren kleiner Öffnungswinkel verwandt, so dass die Belichtungszeiten 4 bis 12 Minuten betrugen[1]). Die Schichtdicken konnten mittels eines Küvettensatzes nach SCHEIBE in der Ausführung von C. Zeiss, Jena, von 10 cm bis 50 μ variiert werden. Innerhalb des benutzten Konzentrationsintervalls der Lösungen in Heptan, Äthanol, Methanol und Wasser von 0·008 bis 0·1 mol. dürfte das BEERsche Gesetz Gültigkeit haben, da sich Teile der Absorptionskurven, die mit Lösungen verschiedener Konzentrationen in dem angegebenen Bereich erhalten wurden, streng aneinander anschliessen. Die Absorptionskurven wurden mit Lösungen verschiedener Präparate nachkontrolliert; sie sind für die verschiedenen Lösungsmittel in Fig. 1 wiedergegeben. Als Abszisse sind $\frac{1}{\lambda}$ in cm^{-1} und λ in Å, als Ordinate $\log k$[2]) aufgetragen.

An eine Bande im langwelligen Ultraviolett mit geringer Extinktion schliesst sich nach kürzeren Wellen hin eine sehr starke Absorp-

---

[1]) Die bei dieser Bestrahlungsdauer eintretende photochemische Zersetzung ist zu gering, um messbare Fehler zu verursachen, da für die Absorptionsaufnahmen schon geringe Lichtintensitäten genügen und ausserdem die Lösungen stets gewechselt wurden. [2]) $\log k = \log \frac{\log \frac{J_0}{J}}{c \cdot d}$, wobei k den molekularen Extinktionskoeffizienten, c die Molarität und d die Schichtdicke bedeuten.

tionsbande an, auf die nach einem schmalen Minimum eine zweite hohe Bande zu folgen scheint. Die von HANTZSCH und LIFSCHITZ[1]) gemessene Kurve im Äthanol zeigt bei der längerwelligen Bande ein zu niedriges Maximum (vgl. Tabelle 1). Der Fehler ist wohl auf die Ungenauigkeit der benutzten BALY-Methode zurückzuführen. Bei

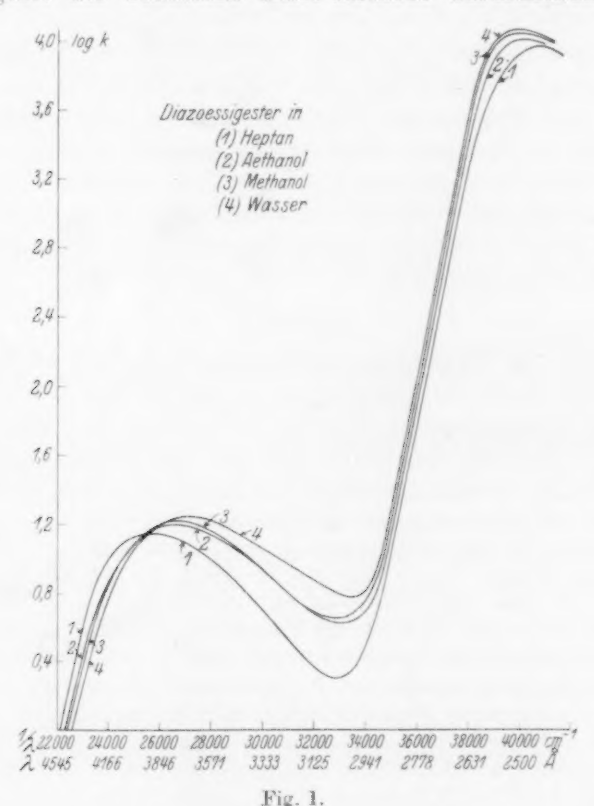


Fig. 1.

LINDEMANN[2]) zeigt diese Bande eine ganz unrichtige Form, was offenbar in einer starken Streuung seiner Kurvenpunkte infolge zu grossen Sektorwinkels bei der Aufnahme und geringerer Dispersion des benutzten Spektrographen seine Ursache hat. Der von früheren Autoren angegebene Knick im Anstieg der kürzerwelligen Bande konnte in keinem Falle beobachtet werden.

[1]) A. HANTZSCH und J. LIFSCHITZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 3022. 1912.
[2]) H. LINDEMANN, A. WOLTER und R. GROGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 702. 1930.

Der Gesamtverlauf der Absorptionskurven des Diazoessigesters zeigt weitgehende Ähnlichkeit in Lage und Höhe der Banden sowohl mit dem anderer Diazo- und Azoverbindungen als auch mit Ketonen, Ketenen und überhaupt Verbindungen mit einer nicht zu sehr durch polare Gruppen oder Doppelbindungen gestörten Carbonylgruppe. Die Ähnlichkeit des Absorptionsverlaufs ist wohl bedingt durch die grosse Analogie der beiden chromophoren Gruppen CO und N_2, die auch für ihre Bindungselektronen das gleiche Termschema besitzen[1]).

Eine Zuordnung der einzelnen Banden zu bestimmten Übergangstypen (Elektronensprüngen und Schwingungszuständen) erscheint zur Zeit noch nicht eindeutig möglich. Deutungen der Banden wurden gegeben von SCHEIBE[2]), K. L. WOLF[3]) und LEY und ARENDS[4]). W. KUHN[5]) konnte für die CO-Gruppe durch Messung des Zirkulardichroismus innerhalb der ersten Bande feststellen, dass diese durch zwei ganz verschiedene Elektronenübergänge hervorgerufen sein muss, deren Intensitätsverhältnis durch die Wechselwirkung mit Nachbargruppen bedingt ist. Dies stellt eine weitere Komplikation in der Deutung dieser charakteristischen Banden dar.

Beim Diazoessigester, wo sowohl eine CO- als auch eine N_2-Gruppe im Molekül vorhanden ist, erhebt sich die Frage, wie sich die beiden in die Gesamtabsorption teilen bzw. welcher der beiden Gruppen die bekannten Absorptionsbanden zukommen. Vergleicht man die Lage des Maximums der ersten charakteristischen Bande bei verschiedenen Substanzen (Tabelle 1), die eine der beiden Gruppen enthalten, so findet man, dass die von der CO-Gruppe herrührende stets wesentlich kürzerwellig ist als die der N_2-Gruppe[6]). Es tritt zwar infolge der Wechselwirkung zweier benachbarter Chromophore eine Rotverschiebung[7]) der Banden ein, die aber sehr rasch mit der Entfernung abnimmt, falls keine Doppelbindungen dazwischen liegen. Schon durch Einschieben von zwei CH_2-Gruppen hört der gegenseitige Einfluss fast völlig auf, und er ist nur noch gering, wenn ein C-Atom zwischen-

[1]) M. DUNKEL, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 434. 1930. [2]) G. SCHEIBE und Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1930. 1926. Z. physikal. Ch. (B) **12**, 387. 1931. [3]) K. L. WOLF, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 39. 1929. [4]) H. LEY und B. ARENDS, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 132. 1931. [5]) W. KUHN und H. K. GORE, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 389. 1931. [6]) Dies deckt sich auch durchaus mit der Erfahrung, nach der die einfachen Ketone, Diketone und Ketene farblos, die Diazo- und Azoverbindungen dagegen gefärbt sind. [7]) J. BIELECKI und V. HENRI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 1690. 1914.

Tabelle 1[1]).

Substanz	Lösungsmittel	$\frac{1}{\lambda_{max}}$	$\log k_{max}$	Beobachter[2])
Aceton	Heptan	35850	1·16	K. L. Wolf und Verfasser
Aceton	Äthanol	36760	1·18	Scheibe
Methyläthylketon	Heptan	35760	1·23	K. L. Wolf
Diäthylketen	„	35760	1·25	„
Methylketen	Hexan	30830	1·16	Lardy
Essigsäure	Wasser	49100	1·60[3])	Ley und Arends
Essigsäureäthylester	„	49100	1·77[3])	„ „ „
Diazoessigsäureäthylester	Heptan	25700	1·15	Verfasser
Diazoessigsäureäthylester	Äthanol	26500	1·21	„
Diazoessigsäureäthylester	„	26880	1·24	Lindemann
Diazoessigsäuremethylester	„	27470	1·09	„
Diazoessigsäureäthylester	„	25720	(0·75)	Hantzsch und Lifschitz
Methylazobenzol	„	24640	1·44[4])	„ „ „
Äthylazobenzol	„	24640	—	„ „ „
Azobenzol	„	22040	2·34[4])	„ „ „
Azomethan	„	28760	0·65	„ „ „
Azomethan	—	29550	0·65	H. C. Ramsperger

geschaltet ist[5]). Man darf daher wohl auch für den Diazoessigester annehmen, dass die charakteristischen Absorptionsbanden jeder Gruppe im wesentlichen an ihrer normalen, aus anderen Verbindungen bekannten Stelle geblieben sind. Dann wäre die längerwellige Bande lediglich der N_2-Gruppe zuzuschreiben, während die entsprechende Bande der CO-Gruppe unter der zweiten Bande der N_2-Gruppe läge, sich aber hier nicht äussern kann, da die Höhen (k) der beiden Banden sich wie etwa 16:10000 verhalten. Die absorbierte Strahlungsenergie

[1]) Die Tabelle gibt nur eine ungefähre Übersicht, da die Angaben sich auf verschiedene Lösungsmittel beziehen. Teilweise wurden die Werte den Kurven entnommen. [2]) K. L. Wolf, loc. cit. und Z. physikal. Ch. (B) **5**, 124. 1929. G. C. Lardy, J. Chim. physique **1924**, 21, 281. H. Ley und B. Arends, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 234. 1929. H. Lindemann, loc. cit. A. Hantzsch und J. Lifschitz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 3011. 1912. H. C. Ramsperger, loc. cit. [3]) Bei Säuren und Estern erleidet die Bande dadurch eine Überhöhung, dass beide Banden näher zusammenrücken. [4]) Durch Überlagerung der Benzolbande entstanden. [5]) K. L. Wolf, G. Briegleb und H. A. Stuart, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 163. 1929.

greift also in diesem ganzen Bandengebiet nur an der NN- bzw. der CN-Bindung an und bewirkt deren Anregung und Lockerung.

Die Verschiebbarkeit der Banden durch Lösungsmittelmoleküle zunehmenden Dipolmoments zeigt die gleichen Gesetzmässigkeiten, wie sie RICE, SCHEIBE und K. L. WOLF[1]) an Ketonen festgestellt haben. In Tabelle 2 sind die Werte für $\frac{1}{\lambda_{max}}$ und $\log k_{max}$ für die beiden Absorptionsbanden zusammengestellt. Die Verschiebungen sind immer von der Heptanlösung aus gerechnet. Die Genauigkeit beträgt für $\log k_{max}$ etwa $\pm$ 0·01 und für $\frac{1}{\lambda_{max}}$ etwa $\pm$ 50 cm^{-1}.

Tabelle 2.

Lösung in	Langwelliges Maximum			Kurzwelliges Maximum		
	$\frac{1}{\lambda_{max}}$ cm^{-1}	$\log k_{max}$	Verschiebung	$\frac{1}{\lambda_{max}}$ cm^{-1}	$\log k_{max}$	Verschiebung
Heptan	25700	1·15	0	40750	3·97	0
Äthanol	26500	1·21	+ 800	40200	4·02	— 550
Methanol	26650	1·22	+ 950	40150	4·06	— 600
Wasser	27200	1·24	+ 1500	40000	4·07	— 750
Diazoessigester homogen	26250	1·26	+ 550	—	—	—
50 molprozentige Lösung in Äthanol	26400	1·28	+ 700	—	—	—

Messung des Dipolmoments.

Zur Bestimmung des Dipolmoments des Diazoessigesters nach der Methode der verdünnten Lösungen[2]) ist die Kenntnis der Molekularpolarisation und der Molekularrefraktion in einem dipollosen Lösungsmittel in Abhängigkeit von der Konzentration erforderlich. Als Lösungsmittel diente Benzol. Sämtliche Messungen der Dielektrizitätskonstanten, Brechungskoeffizienten und Dichten wurden bei 22 $\pm$ 0·1° C ausgeführt.

Die Dielektrizitätskonstanten D wurden nach der Schwebungsmethode von PUNGS und PREUNER[3]) mit einer von LAUTSCH[4]), K. L. WOLF[5]) u. a. angewandten Anordnung erhalten. Die Wellenlänge betrug 800 m. Die Kapazitäten wurden

---

[1]) F. O. RICE, J. Am. chem. Soc. **42**, 727. 1920. G. SCHEIBE und Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 1334. 1924. **58**, 586. 1925. **59**, 1321, 2617. 1926. **60**, 1406. 1927. K. L. WOLF, loc. cit. [2]) P. DEBYE, Handbuch der Radiologie, Bd. VI. [3]) L. PUNGS und G. PREUNER, Physikal. Z. **20**, 543. 1919. [4]) W. LAUTSCH, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 115. 1928. [5]) K. L. WOLF, loc. cit.

nicht absolut, sondern nach dem Vorbild von BRETSCHER[1]) als Differenzen gemessen, aus denen sich D nach der Formel

$$D_{\text{Lösung}} - D_{\text{Benzol}} = (D_{\text{Benzol}} - 1)\,\frac{c-b}{b-a}\ ^{2)}$$

ergab. Die Messgenauigkeit in D betrug etwa 1·6‰.

Die Brechungskoeffizienten n wurden mit einem PULFRICHschen Refraktometer für die H_α-, H_β- und D-Linie auf 0·2‰ genau bestimmt; die Dichten d mittels eines Pyknometers von 25 cm³ auf etwa 0·4‰ genau.

Die Berechnung des Moments sowie die Bezeichnungen der einzelnen Grössen wurden in der gleichen Weise, wie bei K. L. WOLF[3]) angegeben, durchgeführt. Die Messungen und Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3a.

Lösung	c_1	$d_{1 \cdot 2}$	$n_{1 \cdot 2\,\infty}$	D	$R_{1 \cdot 2\,\infty}$	$P_{1 \cdot 2}$	$P_1 - R_{1\,\infty}$
1	0·0157	0·8837	1·4886	2·3680	25·655	27·860	(82·9)
2	0·0200	0·8848	1·4883	2·4023	25·662	28·358	89·7
3	0·0276	0·8867	1·4879	2·4446	25·678	28·973	86·9
4	0·0401	0·8899	1·4873	2·5269	25·705	30·130	88·3
5	0·0404	0·8900	1·4873	2·5258	25·706	30·115	87·2
6	0·0535	0·8932	1·4865	2·6065	25·729	31·226	86·5
7	0·0838	0·9005	1·4852	2·8138	25·811	33·921	(86·7)
8	0·1305	0·9128	1·4829	3·0997	25·894	37·338	81·6
homogen		1·082	1·4518	9·4726	—	—	—

Tabelle 3b.

$\overline{R}_1$ gef.	$R_{1\,D}$ ber.	$R'_{01} + (UR)$	$\mu \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einheiten
27·82	27·83	89·8 ± 1·4	2·025 ± 0·015 (2·07)[4])

Präparat und Lösungsmittel.

Der benutzte Diazoessigester wurde aus Glykokollesterchlorhydrat nach der Vorschrift von CURTIUS[5]) hergestellt. Das Glykokollesterchlorhydrat war teilweise selbst hergestellt, teilweise stammte es von E. Merck und von Kahlbaum. Die Präparate waren im Dunkeln monatelang unverändert haltbar.

Besondere Sorgfalt wurde auf die Reinigung der Lösungsmittel verwandt. Als solche wurden benutzt: Heptan, Äthanol, Methanol und Wasser für die Messungen der Absorption und der Quantenausbeuten, Benzol für die Messung des Dipol-

[1]) E. BRETSCHER, Helv. phys. Acta 1, 355. 1928. [2]) a bedeutet die bei Tonminimum abgelesene Kapazität des Messkondensators (Normalluftkondensator von Spindler & Hoyer) bei leerem Flüssigkeitskondensator; b und c die Kapazitäten, wenn dieser mit Benzol bzw. Lösung gefüllt war; für D_{Benzol} war der Wert 2·28 benutzt worden. [3]) K. L. WOLF, loc. cit. [4]) Der eingeklammerte Wert wurde ohne Subtraktion des Ultrarot-(UR)-Gliedes von der Orientierungspolarisation erhalten; siehe auch K. L. WOLF, Physikal. Z. **31**, 227. 1930. [5]) TH. CURTIUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**, 2230. 1883. J. pr. Ch. **38**, 424. 1888. Siehe auch W. FRAENKEL, Z. physikal. Ch. **60**, 230. 1907.

moments und Tetrachlorkohlenstoff für Lichtfilterlösungen von Halogenen. Die Reinigungsverfahren waren kurz folgende:

Heptan, rein, von Kahlbaum, wurde mehrmals 12 Stunden mit H_2SO_4, dann mit Schwefelsäuremonohydrat geschüttelt, bis keine Gelbfärbung mehr eintrat, dann mit Wasser, saurer $KMnO_4$-Lösung, alkalischer $KMnO_4$-Lösung und wieder mit Wasser. Schliesslich wurde über K_2CO_3 getrocknet und fraktioniert.

Äthanol wurde am Rückflusskühler einige Stunden über CaO gekocht und abdestilliert, dann über Calciumspänen und zuletzt über Sulfanilsäure abdestilliert.

Methanol, acetonfrei, pro analysi, von E. Merck, wurde über Magnesiumband gekocht und destilliert, dann über Sulfanilsäure abdestilliert.

Destilliertes Wasser wurde nacheinander mit $KMnO_4$ und $Ba(OH)_2$ destilliert.

Benzol, reinst, thiophenfrei, von E. Merck, wurde über Natrium abdestilliert und fraktioniert.

Tetrachlorkohlenstoff, pro analysi, von E. Merck, wurde über Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert.

II. Teil.

Quantenausbeute.

Messmethode und Versuchsanordnung.

Lichtquelle und Strahlungsmessungen.

Als Lichtquelle diente eine Quarzquecksilberlampe von Heraeus, die bei einer Stromstärke von etwa 2·8 Amp. eine Klemmspannung von etwa 76 Volt besass. Der Quecksilberbogen hat vor anderen Lichtquellen den Vorzug, dass seine intensiven Linien bzw. Liniengruppen verhältnismässig weit auseinander liegen, wodurch man die Möglichkeit hat, mit Hilfe von Lichtfiltern[1]) ohne zu starke Lichtschwächung nahezu monochromatisches Licht zu erhalten.

Die von der Substanz absorbierte Lichtenergie wurde mit Hilfe eines Bolometers nach Lummer und Kurlbaum mit vier Zweigen als Differenz der Strahlungen bestimmt, die durch eine Quarzküvette mit Lösungsmittel und eine gleichdimensionierte mit der zu photolysierenden Lösung hindurchgingen[2]).

Die vier Zweige des Bolometers waren in einer von Callendar[3]) angegebenen Weise geschaltet, die es gestattet, die Strahlung durch eine einfache Messung in

[1]) Die benutzten Lichtfilter sind am Ende dieser Arbeit zusammengestellt. [2]) Im kurzwelligen Ultraviolett muss im Falle des Alkohols als Lösungsmittel dessen Absorption berücksichtigt werden, da in der Lösungsküvette, selbst in den verdünntesten der angewandten Lösungen (0·01 mol.) der Diazoessigester innerhalb eines Bruchteils eines Millimeters (0·5 mm) praktisch alles Licht (bis auf 0·1‰) absorbiert. Der Alkohol in dieser Küvette absorbiert also praktisch nichts mehr, im Gegensatz zu dem in der Lösungsmittelküvette, dessen gesamte Schichtdicke teilnimmt an der Absorption. [3]) H. L. Callendar, Pr. Phys. Soc. London **23**, 1. 1910.

absolutem Masse zu erhalten. Das Schaltschema ist durch Fig. 2 wiedergegeben. Der durch Bestrahlung der Bolometerzweige w_1 und w_2 hervorgerufene Galvanometerausschlag wird durch Erhöhung der Stromstärke sofort kompensiert. Zur Berechnung der Strahlungsenergie E aus der dabei an R_0 vorgenommenen Widerstandsänderung Δw wurde folgende Beziehung abgeleitet:

$$E = \frac{3}{8} k J_0^2 w_0 \left(\frac{1}{\left(1 - \frac{\Delta w}{R_{00} + \frac{5}{4} w_0}\right)^2} - 1 \right).$$

J_0 ist die Hauptstromstärke (vor Bestrahlung), $R_{00} + \frac{5}{4} w_0$ der Gesamtwiderstand des Stromkreises, k eine Konstante.

Die optische Anordnung für die Zersetzungsversuche war so, dass mittels einer Quarzlinse ein verkleinertes Bild der Quecksilberlampe vor der Zersetzungsküvette erzeugt wurde. Eine auf der Vorderseite der 4 cm langen und 3 cm weiten Küvette angebrachte Blende verhinderte, dass das Licht die Innenwand des Gefässes treffen konnte. Eine weitere plankonvexe Quarzlinse sammelte das austretende Licht zur Messung auf der Vorderseite des Bolometergitters. Während der Energiemessungen im Ultraviolett war das Bolometer durch eine Quarzscheibe geschützt; dadurch waren die Nullpunktsschwankungen des Galvanometers sehr gering. Die Reflexionsverluste, die im Strahlengang zwischen Küvette und Bolometer auftreten, wurden aus den Brechungskoeffizienten nach der bekannten FRESNELschen Formel berechnet. Die Küvetten befanden sich in einem mit Quarzfenstern versehenen Blechkasten, der mit Wasser gefüllt war, dessen Temperatur während eines Versuchs auf ±0·2° C konstant gehalten wurde. Der Wassertrog befand sich auf einem Schlitten, der sich seitwärts zwischen zwei Anschlägen verschieben liess, so dass für die Strahlungsmessungen abwechselnd die Lösungs- und Lösungsmittelküvette in den Strahlengang gebracht werden konnte. Vor diesen Küvetten passierte das Licht die Filterküvetten, die durch planparallele Quarzscheiben abgeschlossen waren und sich zum Teil ebenfalls in dem Wassertrog befanden. Die Wasserschicht innerhalb des Troges diente gleichzeitig als Ultrarotfilter.

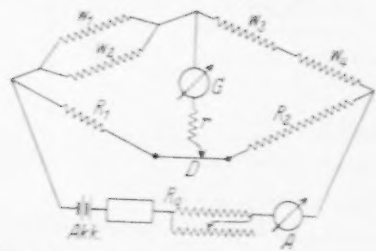


Fig. 2. w_1, w_2 bestrahlte Bolometerzweige, w_3, w_4 unbestrahlte Bolometerzweige, R_1, R_2 Parallelwiderstände, D verkürzter Messdraht, G Spiegelgalvanometer, r veränderlicher Vorschaltwiderstand, $Akk.$ Akkumulatoren, R_0 feinregulierbare Widerstände, A Milliamperemeter.

Während der Versuchsdauer von 2 bis 8 Stunden wurden in regelmässigen Zeitabständen (etwa 30 Minuten) Energiemessungen durchgeführt, deren Mittelwert dann zur Berechnung der Anzahl Q pro Minute eingestrahlter Lichtquanten diente, $Q = \frac{E}{h\nu}$. Dabei betrug die Energie E der von der Substanz pro Minute absorbierten Strahlung

je nach ihrer Wellenlänge, $0{\cdot}48 \cdot 10^6$ bis $2{\cdot}4 \cdot 10^6$ Erg/Minute. Vor und nach jedem Versuch wurde der sogenannte Küvettenfehler bestimmt, d. h. das Verhältnis der Strahlungsintensitäten, die durch die Lösungs- bzw. Lösungsmittelküvette hindurchgehen, wenn beide mit Lösungsmittel gefüllt sind. Mit diesem Quotienten musste die letztere korrigiert werden. Der Küvettenfehler war meist Eins; im Höchstfalle betrug seine Abweichung 2·5%. Die Mindestkonzentrationen der Lösungen waren immer so gewählt, dass das wirksame Licht von der Substanz bei einer Schichtdicke von 4 cm auch gegen Ende des Versuchs, also nach Zersetzung einiger Prozente praktisch noch vollkommen absorbiert wurde (bis auf 0·1%). Dies war notwendig, um die an sich geringen Strahlungsenergien restlos auszunutzen und so gut messbare Zersetzung zu bekommen.

Die Enge der benutzten Spektralbereiche ermöglichte eine sehr genaue Schätzung des optischen Schwerpunktes, d. h. der mittleren Frequenz ν. In den meisten Fällen ist der optische Schwerpunkt des photochemisch wirksamen Lichtes identisch mit der zu isolierenden *Hg*-Linie. Der maximal mögliche Fehler in ν beträgt für die weniger günstigen Fälle ±1·5%.

Stickstoffbestimmung und Verlauf der Photolyse.

Der entwickelte Stickstoff wurde in einer Mikrobürette über einer nahezu gesättigten Kochsalzlösung aufgefangen. Die Verbindung mit der Zersetzungsküvette war durch eine kurze, 1 mm weite Kapillare hergestellt, die unmittelbar unter der Oberfläche einer unter der Kochsalzlösung befindlichen Quecksilberschicht mündete. Durch diese Anordnung wurde vermieden, dass die wässerige Abschlussflüssigkeit in die Kapillare gelangen und eventuell zurücksteigen konnte. Die Bürette war von einem Wassermantel umgeben, in dem sich Thermometer und Rührer befanden. Das Gasvolumen konnte auf 0·05 cm³ genau abgelesen und leicht bis zu 0·005 cm³ geschätzt werden. Dies entspricht bei einer Stickstoffmenge von durchschnittlich 0·25 bis 2 cm³ pro Versuch einer maximalen Unsicherheit von etwa 4%. Die Versuchstemperaturen lagen zwischen 20° und 25 C°.

Der zeitliche Verlauf der Stickstoffentwicklung bei konstanter Strahlungsintensität ist an einem Beispiel durch Fig. 3 wiedergegeben. Während der Bestrahlungszeit zeigt sich zunächst eine Induktionsperiode, dann ein linearer Anstieg der Kurve. Dies kommt so zustande, dass die Lösungen nach Beginn der Belichtung sich zunächst mit Stickstoff sättigen bzw. übersättigen. Ist unter konstanten äusseren Bedingungen ein bestimmter Zustand erreicht, so wird im folgenden der gesamte nachgebildete Stickstoff frei. Die Nachentwick-

lung nach Beendigung der Bestrahlung ist die Folge einer (teilweisen) Aufhebung der Übersättigung. Vor und nach den Versuchen trat auch bei tagelangem Stehen der alkoholischen Lösungen und Heptanlösungen keinerlei Gasentwicklung auf.

Um den Einfluss der Übersättigung in den verschiedenen Lösungsmitteln zu prüfen, wurde eine Reihe von Versuchen in der Weise ausgeführt, dass die Lösungen zuerst 30 bis 60 Minuten vorbelichtet wurden. Darauf wurde durch $2^1/_2$ bis 3 Minuten langes kräftiges Schütteln der Lösungen die Übersättigung aufgehoben. Sie ist in alkoholischen Lösungen und Heptanlösungen bei Zimmertemperatur nur gering. Nachdem die Gasentbindung beendet war, nahm der Versuch seinen normalen Verlauf. Es zeigte sich eine etwas kürzere Induktionsperiode, dann der geradlinige Anstieg. Am Ende des Versuchs wurde wieder in der gleichen Weise verfahren, indem durch Schütteln die Übersättigung aufgehoben wurde. Die Quantenausbeuten, die aus der während eines solchen Versuchs insgesamt entwickelten Stickstoffmenge errechnet wurden, stimmten innerhalb der allgemeinen Fehlergrenzen vollkommen mit den Werten überein, die man aus dem Steigungsgrad des linearen Anstiegs der Kurven erhielt, so dass eine solche Auswertung der gefundenen Kurven gerechtfertigt erscheint.

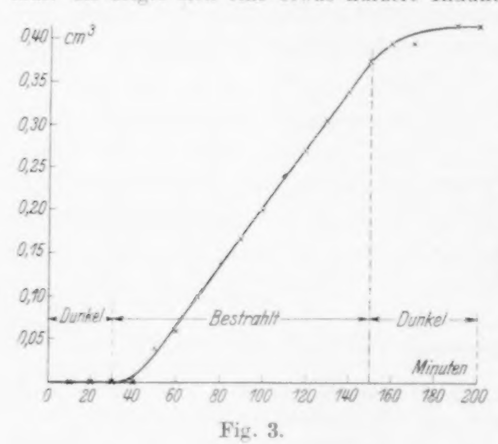


Fig. 3.

Die wässerigen Lösungen dagegen zersetzen sich im Dunkeln nach kurzer Zeit von selbst in einer Art autokatalytischer Reaktion[1]). Es mussten daher nebeneinander bei gleicher Temperatur und Konzentration einerseits die Dunkelreaktion und andererseits die Licht- plus Dunkelreaktion gemessen werden. Als Differenz der beiden ergibt sich aber nicht die von der Lichtreaktion allein herrührende Zersetzung; denn die durch die reine Lichtreaktion hervorgerufene Zersetzung beschleunigt auch ihrerseits wieder die Dunkelreaktion, wenn beide in bezug auf ihre Zersetzungsprodukte gleich verlaufen, was, aus den Absorptionsspektren zu schliessen, durchaus anzunehmen ist. Der Anteil der Dunkelreaktion an der während der Bestrahlung insgesamt umgesetzten Substanzmenge ist demnach nicht gleich der unter sonst gleichen Bedingungen durch die reine Dunkelreaktion umgesetzten Menge, sondern grösser. Dadurch werden zu grosse Differenzen, also zu grosse Werte für die Quantenausbeuten vorgetäuscht. Aus den beiden experimentell bestimmten Reaktionsgeschwindigkeitskurven für die gemischte Reaktion und die reine Dunkelreaktion lässt sich aus dieser Überlegung graphisch die Kurve

[1]) W. Fraenkel, Z. physikal. Ch. **60**, 202. 1907.

für den wahren Dunkelanteil an der gemischten Reaktion ermitteln[1]). Solche Kurven sind in Fig. 4 (Versuch Nr. 48) wiedergegeben. Der wirkliche Anteil der Lichtreaktion ergibt sich so für das angeführte Beispiel am Ende des Versuchs als etwa 27% geringer, als sie die Differenz (3) — (2) ergeben würde.

Im Gegensatz zu den übrigen benutzten Lösungsmitteln tritt in Wasser starke Übersättigung an Stickstoff auf, die vor Ablesen der Gasmenge durch kräftiges Schütteln aufgehoben werden musste.

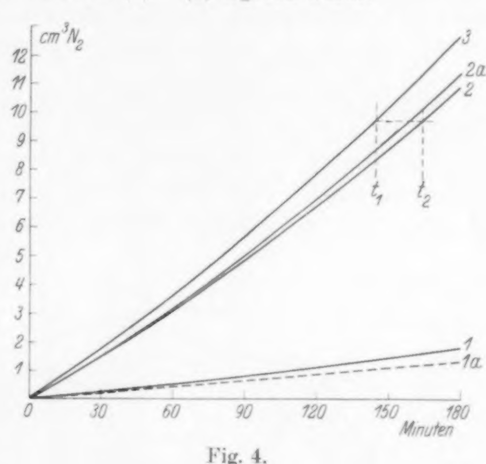


Fig. 4.

In Heptanlösung ist die Stickstoffentwicklung bei etwa 89·6% der theoretischen beendet und die Lösung farblos geworden. Auch nach tagelanger Bestrahlung entweicht kein Stickstoff mehr. Es müssen also zum Teil noch stickstoffhaltige Zersetzungsprodukte entstehen (unter anderen wahrscheinlich Pyrazolinderivate), die wie bei der thermischen Zersetzung[2]) zum Teil zähflüssige ölige Beschaffenheit haben und noch nicht näher untersucht werden konnten. Sie sind nur teilweise löslich in Heptan, so dass sie sich aus konzentrierteren Lösungen bei fortschreitender

Tabelle 4.

Versuch Nr.	Lösungsmittel	Konzentration Mol/Liter	cm^3 N_2 ber.	cm^3 N_2 gef.	Prozent
50	Heptan	~ 0·01	5·90	5·25	89·6
51	„	0·01	5·61	5·06	
41	Äthanol	0·01	6·88	6·92	~ 100
42	„	0·01	6·30	6·26	
44	Methanol	0·01	6·22	6·15	~ 99
55	Wasser	0·01	6·90	6·72	~ 98
56	„	0·01	6·73	6·68	

[1]) Die Geschwindigkeit der gemischten Reaktion (3) setzt sich in jedem Zeitpunkt (t_1) aus der Geschwindigkeit der nach dem oben Gesagten nicht direkt messbaren wahren Dunkelreaktion (2a) innerhalb der gemischten Reaktion und der praktisch konstanten Geschwindigkeit der Lichtreaktion zusammen. Dabei ist der Steigungsgrad der wahren Dunkelreaktionskurve (2a) zu einer Zeit (t_1) ebenso gross, wie der der reinen Dunkelreaktionskurve (2) zur Zeit (t_2), da dort die Konzentration der Zersetzungsprodukte so gross ist, wie bei der gemischten Reaktion zur Zeit t_1. [2]) Siehe besonders A. Darapsky, Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1112. 1910.

Zersetzung abscheiden, löslich dagegen in absolutem Alkohol. In alkoholischen und wässerigen Lösungen dürfte bei grossem Überschuss an Lösungsmittel die Bildung von Äthoxy- bzw. Oxyessigsäureester vorherrschen. Der Stickstoff wird aus diesen Lösungen bei Bestrahlung praktisch vollständig in Freiheit gesetzt (siehe Tabelle 4). Die kleinen Abweichungen dürften nur auf Versuchsfehler zurückzuführen sein.

Bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen $\lambda \sim 2536$ bis 2650 Å verläuft die Zersetzungsgeschwindigkeit in alkoholischen Lösungen und Heptanlösungen nahezu linear infolge der starken Absorption der Substanz in diesem Wellengebiet. Erst bei etwa 80%iger Zersetzung der Lösungen macht sich eine Verminderung der Geschwindigkeit bemerkbar, die im weiteren Verlauf dann rasch auf Null absinkt.

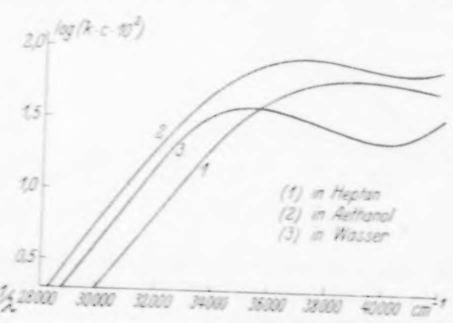


Fig. 5. Mittels ultravioletten Lichtes völlig zersetzter Diazoessigester.

Bei Bestrahlung mit $\lambda = 2804$ und 3130 Å zeigt sich schon nach kurzer Zeit (bei wenigen Prozenten Zersetzung) eine immer stärker werdende Abnahme der Zersetzungsgeschwindigkeit. Dies erklärt sich aus der Verteilung des absorbierten Lichtes auf die beiden Komponenten: unzersetzte Substanz und Zersetzungsprodukt. Sie lässt sich aus den Extinktionskurven (Fig. 5)[1]) der Zersetzungsprodukte und aus der Absorption des Diazoessigesters für die einzelnen Wellenlängen für jeden Grad der Zersetzung berechnen (Fig. 6); nach LANGENDIIK[2]) ist der von der einen Komponente absorbierte Anteil des Lichtes

$$A_1 = \frac{c_1 k_1}{c_1 k_1 + c_2 k_2} J_0 \left(1 - 10^{-d(c_1 k_1 + c_2 k_2)}\right) ^{3)}.$$

[1]) Als Ordinaten sind die $\log (k \cdot c) = \log \frac{\log \frac{J_0}{J}}{d}$ aufgetragen, d. h. die Logarithmen der Extinktionen pro Zentimeter, da Konzentrationen bei den Zersetzungsgemischen nicht angegeben werden können. [2]) S. L. LANGENDIIK, Rec. Trav. chim. **44**, 931. 1925. Siehe auch J. PLOTNIKOW, Z. wiss. Phot. **24**, 305. 1927. Z. Elektrochem. **34**, 316. 1928. **36**, 26. 1930. [3]) Dieser Anteil ist in Fig. 6 für Diazoessigester in Prozenten der absorbierten Gesamtstrahlung als Ordinate aufgetragen; die Abszisse gibt die Konzentration in Prozenten der Anfangskonzentration an. Eine Verteilung der Gesamtstrahlung unter zwei Komponenten, wie sie PLOTNIKOW (loc. cit.) vorschlägt: $A_1 = \frac{a_1}{a_1 + a_2} A$, wobei $a_1 = J(1 - e^{-kcd})$ ist,

Die Kurven beziehen sich auf Heptanlösungen und verlaufen in den anderen Lösungsmitteln ganz ähnlich. Die aus den Lichtverteilungskurven (Fig. 6) berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskurven (Fig. 7) geben, wie die beiden Beispiele für die Wellenbereiche $\sim$ 2600 und 3130 Å mit den eingetragenen Messpunkten zeigen, den Verlauf der Photolyse recht gut wieder. Die gestrichelten Geraden geben in beiden Fällen die Anfangsgeschwindigkeiten der photochemischen Reaktion an, die jeweils die maximalen sind und aus denen die Quantenausbeuten berechnet wurden. Bei den Versuchen mit den Wellen-

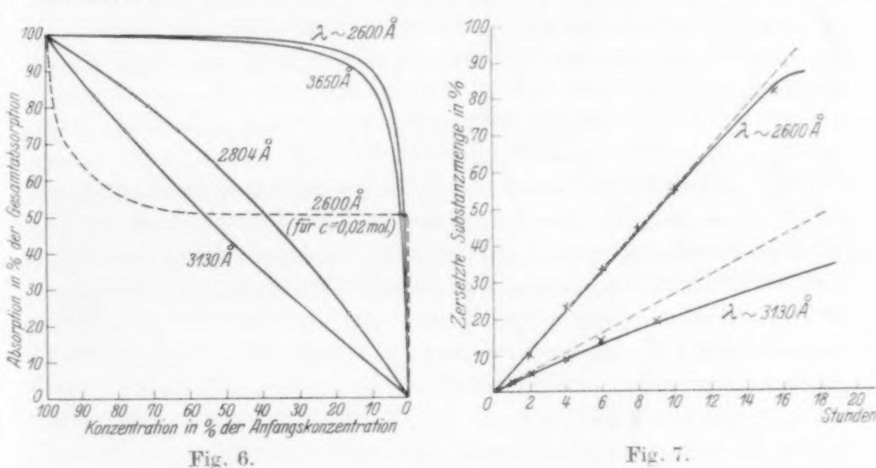


Fig. 6. Fig. 7.

längen $\lambda = 2804$ und 3130 Å war für die Berechnung die Geschwindigkeit innerhalb des ersten Prozents an Zersetzung massgebend. Bei $\lambda \sim 4200$ und 3650 Å erhält man wie bei $\lambda \sim 2600$ Å einen praktisch linearen Anstieg, also konstante Reaktionsgeschwindigkeit unter der Bedingung gleichbleibender Lichtintensität und vollständiger Absorption.

---

liefert ganz unmögliche Werte, was durch die in Fig. 6 gestrichelt eingezeichnete, nach der Plotnikowschen Beziehung berechnete Kurve für $\lambda \sim 2600$ Å veranschaulicht wird. Hiernach müsste die Zersetzungsgeschwindigkeit (bei stets vollständiger Absorption des photochemisch wirksamen Lichtes innerhalb der Küvette) verhältnismässig rasch auf etwa die Hälfte der Anfangsgeschwindigkeit fallen, um dann bis fast zur völligen Zersetzung des Diazoessigesters nahezu konstant zu bleiben. Dies steht aber in Widerspruch zu den Versuchsergebnissen, nach denen die Zersetzungsgeschwindigkeit zunächst nahezu konstant bleibt und erst gegen Ende der Zersetzung rasch abfällt (vgl. Fig. 7).

Ergebnisse für die Quantenausbeute.

Unter der Voraussetzung, dass jedes zersetzte Diazoessigestermolekül ein Molekül Stickstoff abscheidet, errechnet sich die Quantenausbeute aus der pro Minute im Mittel gebildeten Stickstoffmenge v_0 (in Kubikzentimeter auf Normalbedingungen reduziert) und der in derselben Zeit eingestrahlten Lichtenergie E bestimmter Wellenlänge zu

$$\gamma = \frac{N}{Q} = \frac{v_0 \cdot N_L \cdot h\nu}{V \cdot E};$$

V ist das Molvolumen. Für eine Lösung (0·06 mol.) in Heptan bei Bestrahlung mit Licht von $\lambda = 3650$ Å würde sich danach ergeben (Versuch Nr. 21, für den $v_0 = 3{\cdot}05 \cdot 10^{-3}$ cm³/Min. und $E = 1{\cdot}47 \cdot 10^6$ Erg/Min. waren):

$$\gamma = \frac{3{\cdot}05 \cdot 10^{-3} \cdot 6{\cdot}06 \cdot 10^{23} \cdot 5{\cdot}38 \cdot 10^{-12}}{2{\cdot}241 \cdot 10^4 \cdot 1{\cdot}47 \cdot 10^6} = 0{\cdot}30.$$

Die gemachte Voraussetzung trifft für Lösungen in Heptan, wie die im vorangehenden Abschnitt geschilderten Versuche über die vollständige Zersetzung gezeigt haben, nicht streng zu, da nach völligem Verschwinden des Diazoessigesters immer noch etwa 10% der theoretischen Stickstoffmenge an die Zersetzungsprodukte gebunden bleibt. Bezieht man die weiteren, substanzverbrauchenden Folgereaktionen, die ohne Freiwerden von Stickstoff vor sich gehen, mit in den Begriff der „Quantenausbeute" ein, so würde diese um etwa 10% höhere Werte annehmen, als sie die reine Stickstoffentwicklung ergibt[1]).

Die ermittelten Quantenausbeuten sind in Abhängigkeit von Lösungsmittel und Wellenlänge in Tabelle 5 zusammengestellt. Den

Tabelle 5. Quantenausbeuten.

Lösungsmittel	Optischer Schwerpunkt in Å				
	2600	2804	3130	3650	4200
Heptan	1·11	1·02	0·54	0·31	0·20
Äthanol	1·35	1·1	0·34	0·15	0·12
Methanol . . .	1·42	1·1	0·37₅	0·14	0·12
Wasser	2·8	—	0·63	0·12	—

[1]) Auch J. EGGERT und W. SCHRÖTER (loc. cit.) fanden bei der Photolyse einer Diazoverbindung (*Na*-Salz der 2, 1-Diazonaphthol-4-sulfosäure) etwas verschiedene Werte für die Quantenausbeute, je nachdem sie die Reaktionsgeschwindigkeit einmal aus der Konzentrationsabnahme der Substanz (Ausbleichung), das andere Mal aus der Stickstoffentwicklung bestimmten, wobei sie ferner fanden, dass bei vollständiger Photolyse nur etwa neun Zehntel des gebundenen Stickstoffs frei werden.

Angaben liegen Messreihen von fünf bis zehn Einzelmessungen zugrunde.

Die Messungen werden naturgemäss um so genauer, je grösser der Umsatz in einer bestimmten Zeit ist. Die Genauigkeit hängt also ab von der Strahlungsintensität der betreffenden Wellenlänge und von der Quantenausbeute. Der maximale Fehler beträgt etwa 10%, während der mittlere Fehler einer Messreihe wesentlich geringer ist. Bei $\lambda = 2804$ Å dürfte der mögliche Fehler grösser sein infolge der verhältnismässig geringen Intensität dieser Linie; denn hier spielen Spannungs- und damit verbundene Intensitätsschwankungen der Quecksilberlampe während der Messung der absorbierten Strahlungsdifferenz eine sehr erhebliche Rolle, da die absorbierte ultraviolette Strahlungsenergie hier nur einen relativ kleinen Bruchteil der insgesamt einfallenden Strahlung (einschliesslich grüner und gelber Linien, die aber nicht absorbiert werden) ausmacht. Ganz allgemein sind die Messungen in Wasser ungenauer als in den anderen Lösungsmitteln, da auch hier eine Differenz (zwischen gemischter Reaktion und Dunkelreaktion) gemessen wird, die nur etwa 12 bis 20% der Gesamtreaktion ausmacht. Ausserdem macht sich in Wasser die Übersättigung an Stickstoff, gerade wegen der Differenzmessung, störend bemerkbar.

Einfluss des Lösungsmittels: Bei gleicher Wellenlänge ändert sich die Quantenausbeute mit dem Lösungsmittel in der Reihenfolge Heptan, Äthanol, Methanol, Wasser. Diese Veränderlichkeit hat ihre Ursache wohl nur in dem verschiedenen Reaktionsverlauf. Dabei dürfte die Solvatation, die in der Lösungsmittelreihe von Heptan zum Wasser zunimmt, eine wesentliche Rolle spielen. Eine Assoziation der Diazoessigestermoleküle zu Zweier- oder höheren Komplexen dagegen tritt, trotz des Moments $\mu \sim 2 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh., wie Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol ergeben haben, bei den benutzten Konzentrationen nicht ein. Dies ist auch in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den Absorptionsspektren. Erst bei höheren Konzentrationen entstehen, wie die Konzentrationsabhängigkeit der Bandenverschiebung gezeigt hat, Komplexe geringeren Dipolmoments. Das für Benzollösung gefundene Resultat ist ohne weiteres auf Heptanlösung übertragbar und trifft um so mehr für die stärker dielektrischen Medien zu. In diesen kommt eine unmittelbare Übertragung von Anregungsenergie (Stösse zweiter Art) von einem gelösten Molekül auf das andere zur Erklärung der Quantenausbeuten > 1 kaum in Frage,

wie sie besonders bei assoziierten Molekülen möglich wäre. Es erscheint daher nur eine chemische Kettenreaktion möglich[1]).

Einfluss der Konzentration: Konzentrationsänderungen um mehr als eine Zehnerpotenz haben auf die Quantenausbeuten nur einen geringen Einfluss, der in die Fehlergrenzen fällt und nicht mit Sicherheit festzustellen ist. So ist z. B. in Heptan für $c = 0{\cdot}01$ Mol/Liter ($\lambda \sim 2600$ Å) $\gamma = 1{\cdot}11$ und für $c = 0{\cdot}2$ Mol/Liter $\gamma = 1{\cdot}13$. Nur in alkoholischer Lösung bei $\lambda = 3650$ Å zeigte sich eine grössere Änderung; hier wurde für $c = 0{\cdot}06$ Mol/Liter $\gamma = 0{\cdot}14$ und für $c = 0{\cdot}6$ Mol/Liter $\gamma = 0{\cdot}19$ gefunden. Mit der benutzten Apparatur konnte die Versuchstemperatur zwischen etwa $+5°$ und $+40°$ C variiert werden; doch zeigten sich keine messbaren Unterschiede in den Quantenausbeuten.

Einfluss der Wellenlänge: Einen ausgeprägten Einfluss auf die Grösse der Quantenausbeuten hat die Frequenz des eingestrahlten Lichtes. Mit zunehmender Energie der Lichtquanten steigt auch die Quantenausbeute in allen benutzten Lösungsmitteln (Tabelle 5). Der Anstieg erfolgt aber nicht gleichmässig. Innerhalb der ersten (längerwelligen) Bande verläuft er zunächst nahezu linear mit der Frequenz. Nach der zweiten, intensiveren Bande hin steigt die Quantenausbeute aber rasch an und erreicht in dieser ein Mehrfaches ihres Betrags gegenüber der ersten Bande. Ob die Werte von einer Bande zur anderen sich sprunghaft ändern, lässt sich jedoch aus den Versuchsergebnissen nicht eindeutig folgern, obgleich man annehmen kann, dass bereits in der Nähe des Minimums ($\lambda = 3130$ Å) infolge der Überlagerung beider Banden eine gewisse Übergangswahrscheinlichkeit herrscht nach Zuständen, denen die zweite Bande zukommt, so dass dadurch ein kontinuierliches Ansteigen der Werte in dieser Gegend verursacht ist.

Unter der, allerdings mit Vorbehalt zu machenden Annahme einer Additivität der Quantenausbeuten, wie sie etwa im Maximum beider Banden vorliegen, im Verhältnis der Höhen der einzelnen Banden beim Absorptionsminimum, würden sich aus der an dieser Stelle gemessenen Quantenausbeute die relativen Höhen der Einzelbanden im Überlagerungsgebiet ermitteln lassen. Versucht man auf Grund der

[1]) Der Freundlichkeit von Herrn Prof. Bodenstein verdanke ich den Hinweis, dass man die Quantenausbeuten > 1 auch durch die Annahme

$$D + h\nu = D'$$
$$D' + D = 2 \text{ Zerfall}$$

erklären könnte, was die maximale Ausbeute 2 ergäbe.

Quantenausbeuten eine solche Analyse der Banden vorzunehmen, so erhält man die in Fig. 8 eingezeichneten gestrichelten Verlängerungen der Kurven, wie sie durchaus der Erwartung entsprechen. Die vertikalen Linien sollen die Lage der wichtigsten Quecksilberlinien andeuten.

Die dem Diazoessigestermolekül innewohnende Energie ist auf die verschiedenen Freiheitsgrade statistisch verteilt. Die Beständigkeit des Diazoessigesters bei Zimmertemperatur und im Dunkeln zeigt, dass es nur sehr selten vorkommt, dass die Energie, die zum Teil von

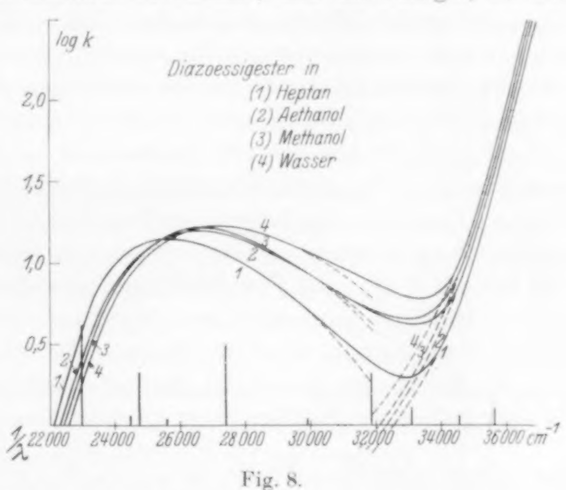


Fig. 8.

Stössen mit Nachbarmolekülen herrührt, sich in einem Augenblick an der kritischen Stelle (*CN*-Bindung) derart anhäuft, dass rein thermisch die Trennungsarbeit geleistet werden kann[1]). Erst beim Erhitzen auf etwa 80° bis 100° C beginnt bei reinem Diazoessigester eine deutliche thermische Zersetzung.

Bei Absorption eines Lichtquants innerhalb der ersten längerwelligen Bande dürfte nun infolge Elektronenanregung eine Lockerung der Bindung eintreten. Die Potentialkurve für die Kräfte zwischen der Diazogruppe und dem Molekülrest würde in diesem Falle flacher verlaufen als beim unangeregten Molekül[2]); aber dennoch hat offenbar auch hier nur ein Bruchteil der Moleküle (den in erster Näherung die jeweilige Quantenausbeute angibt) während der Anregungsdauer ge-

[1]) M. Polanyi und E. Wigner, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 439. 1928. [2]) Vgl. z. B. J. Franck, Naturw. **19**, 217. 1931.

nügend potentielle Energie an der kritischen Stelle, um zerfallen zu können. Bei allen übrigen Molekülen geht die aufgenommene Energie thermisch verloren, und kann dabei zunächst auch teilweise zur Lockerung von Solvatationskomplexen[1]), wie sie in Lösung vorliegen, verbraucht werden. Diese werden sich aber infolge der Beweglichkeit der Moleküle in Lösung sofort wieder zurückbilden, so dass keine länger andauernde Änderung im System eintritt.

Im Gebiet der kürzerwelligen Bande zerfällt in Heptanlösung durch jedes eingestrahlte Lichtquant etwa ein Molekül der Substanz. Die dem hier eintretenden Elektronenzustand entsprechende Potentialkurve scheint kein ausgeprägtes Minimum mehr zu besitzen, so dass jedes absorbierende Molekül sofort auseinander fliegt. Die hierbei absorbierte Energie beträgt 102 cal pro „Einstein"[2]) bei $\lambda = 2804$ Å und etwa 110 cal pro „E" bei $\lambda \sim 2600$ Å, während sie in der Nähe des Maximums der ersten Bande bei $\lambda = 3650$ Å nur etwa 78 cal pro „E" betrug. In dieser Grössenordnung liegen zum Teil auch die aus Bandenspektren und dem Raman-Effekt erhaltenen Dissoziationsarbeiten, soweit man sie für die $C.N$- und $C.C$-Bindungen kennt. Sie beträgt z. B. für die CN-Bindung beim Acetamid 70 cal pro Mol[3]) und für die CO-Bindung beim Aceton 88 cal pro Mol[4]). Über den speziellen Mechanismus der Reaktionen lassen die Versuchsergebnisse aber infolge der Kompliziertheit des Systems keine quantitativen Schlüsse zu.

Über einige monochromatische Ultraviolettlichtfilter.

Für die meisten photochemischen Untersuchungen kommen Monochromatoren zur Isolierung enger Spektralgebiete bei den normalerweise zur Verfügung stehenden Lichtintensitäten infolge ihres schlechten Wirkungsgrades nicht in Betracht. Man ist daher auf die Verwendung von Lichtfiltern angewiesen, die zwar einerseits eine viel bessere Ausnutzung der Lichtintensität erlauben, andererseits aber, was die in der Literatur[5]) zu findenden Ultraviolettfilter anbetrifft, an Monochromasie meist zu wünschen übriglassen. Es dürfte deshalb von Interesse sein, einige gute Filterkombinationen, wie sie in der vorstehenden Arbeit für die wichtigsten Quecksilberliniengruppen Verwendung gefunden haben, anzugeben. Durch passende Auswahl von Substanzen, die an bestimmten Stellen des Spektrums sich durch einen steilen Anstieg einer Absorptionsbande auszeichnen, und die ausserdem hinreichend licht-

---

[1]) F. Weigert, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 241. 1930. [2]) 1 „E" $= N_L \cdot h\nu$.
[3]) A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 251. 1930.
[4]) V. Henri, vgl. Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. IIb, S. 1620. [5]) F. Weigert, Optische Methoden der Chemie. Ferner Th. M. Dahm, J. opt. Soc. Am. **15**, 266. 1927. F. Saunders, J. opt. Soc. Am. **16**, 362. 1928. F. Weigert und Fr. Pruckner, Z. physikal. Ch. (A) **152**, 775. 1931.

beständig sind, ist es möglich, eine weitgehende Monochromasie zu erzielen, die dann um so wichtiger ist, wenn die Lichtempfindlichkeit des zu untersuchenden Systems sich mit der Wellenlänge rasch ändert. Es ist vielfach jedoch nicht möglich, ohne gleichzeitige starke Schwächung der ultravioletten Lichtintensität, die grünen, gelben und vor allem die roten Quecksilberlinien vollständig zu unterdrücken, was aber immer dann ohne Belang ist, wenn das lichtempfindliche System in diesen Gebieten keine Absorption zeigt.

Gebiet der Linien 2536 bis 2650 Å: Ein „Spezial-Gasfilter" von Heraeus, bestehend aus einer 5 cm langen Quarzküvette, die Chlorgas[1]) unter einigen Atmosphären Druck enthält und von 2300 bis 2800 Å durchlässig ist. Der Spektralbereich wird durch eine Kaliumnitratlösung (0·006 Mol/Liter) und eine Lösung von Hydrochinon (0·00048 Mol/Liter) bei je 1·5 cm Schichtdicke auf 2480 bis 2700 Å eingeengt; die letztere Lösung muss kontinuierlich durchfliessen (200 cm³ pro Stunde), da bei Bestrahlung das Minimum verschwindet.

2804 Å: Ein Gemisch zweier Lösungen von je 0·083 Mol/Liter („2 Atm.") Chlor und Brom in Tetrachlorkohlenstoff im Verhältnis 6:1[2]); Barbitursäure (0·005 Mol/Liter) in Wasser. Schichtdicke je 1·5 cm. Sowohl die Chlor-Brom-Lösung als auch die Barbitursäure büssen bei mehrstündigem Bestrahlen etwas an Durchlässigkeit ein. Bei der Barbitursäure erscheint dabei eine niedere Vorbande, die die Filterwirkung nach den benachbarten längeren Wellen hin unterstützt. Eine ähnliche Wirkung kann man auch durch eine sehr verdünnte Salicylsäurelösung (0·00016 Mol/Liter) erzielen.

3130 Å: Chlor-Brom-Lösung wie oben im Verhältnis 1:3; Coffein (0·002 Mol/Liter) in Wasser. Schichtdicke je 1·5 cm. Die Coffeinlösung erlaubt eine vollständige Abtrennung der Linie 3022 Å fast ohne Schwächung der Linie 3130 Å. Auch bei diesem Filter wird die Chlor-Brom-Lösung beim Bestrahlen allmählich etwas undurchlässiger, während Coffein hinter dem ersten Filter sich nicht merklich verändert.

3650 Å: Zwei je 2 mm starke Ultraviolett-Schwarzglasplatten von Heraeus; Acetylaceton (0·2 Mol/Liter) in $^1/_{10}$ norm. $NaOH$[3]); Schicht-

[1]) Wahrscheinlich mit etwas Brom. [2]) In der Lösung stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Verbindung $BrCl$ und den Komponenten ein. Das Absorptionsminimum lässt sich innerhalb eines weiten Bereichs durch passende Wahl des Konzentrationsverhältnisses der Komponenten verlagern von etwa 3200 Å (reine Bromlösung) bis etwa 2650 Å, wo das Lösungsmittel selbst stark zu absorbieren beginnt. [3]) Die Lösung muss nach dem Ansetzen einige Zeit stehen, bis sich das Keto-Enolgleichgewicht eingestellt hat, wobei sich die Absorptionsbande nach längeren Wellen verschiebt (P. Grossmann, Z. physikal. Ch. **109**, 305. 1924).

dicke 1·5 cm. Das Acetylaceton absorbiert die kürzerwelligen Linien, die das Nickeloxydglas noch hindurchlässt; seine Durchlässigkeit nimmt beim Bestrahlen langsam ab. Das Filter lässt ausser geringen Mengen Rot kein sichtbares Licht durch.

4047 bis 4358 Å: Kaliumnitrit (0·3 Mol/Liter) in Wasser; eine Lösung von Jod (0·008 Mol/Liter[1])) in Tetrachlorkohlenstoff; Schichtdicke je 1·5 cm. Beide Lösungen sind unter den von mir angewandten Bedingungen lichtbeständig.

Zusammenfassung.

1. Es wurde das Absorptionsspektrum des Diazoessigesters in verschiedenen Lösungsmitteln sowie in homogenem Zustand bestimmt, wobei die Verschiebbarkeit der beiden Banden durch Lösungsmittelmoleküle die gleichen Gesetzmässigkeiten aufweist, wie man sie z. B. bei Ketonen kennt. Die beiden Banden zeigen in Form und Höhe weitgehende Ähnlichkeit mit denen einfacher Verbindungen, die eine Azo- oder Carbonylgruppe tragen. In diesem Zusammenhang wird einerseits die Zuordnung der Banden zu bestimmten Übergangstypen diskutiert und andererseits an der Lage der Banden gezeigt, dass sie beim Diazoessigester, der sowohl eine N_2- als auch eine CO-Gruppe enthält, in ihrer Gesamtheit im wesentlichen der Diazogruppe zuzuordnen sind.

2. Zu der Vorveröffentlichung des Dipolmoments des Diazoessigesters[2]) werden noch die genaueren Versuchsdaten mitgeteilt. Durch Molekulargewichtsbestimmungen wurde nachgewiesen, dass sich das Moment nicht wie bei den Fettsäuren auf Doppelmoleküle[3]), sondern auf einfache bezieht. Bei den benutzten Konzentrationen liegt also keine Assoziation vor.

3. Die Photolyse des Diazoessigesters wurde im Gebiet der beiden Hauptabsorptionsbanden mit Licht der fünf verschiedenen Wellenbereiche des Quecksilberbogens $\lambda \sim 2600$, 2804, 3130, 3650 und 4200 Å, die mit Lichtfiltern isoliert wurden, durchgeführt und die Quantenausbeuten aus den entwickelten Stickstoffmengen bestimmt. Dabei wurde gezeigt, dass die Quantenausbeute γ innerhalb der länger-

[1]) Durch Erhöhen der Jodkonzentration kann man die Linie 4358 Å zum Verschwinden bringen; dies wurde aber in der vorangehenden Arbeit unterlassen, um eine höhere Lichtintensität zu erhalten. [2]) K. L. Wolf und Mitarbeiter, Physikal. Z. **31**, 227. 1930. [3]) G. Briegleb, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 205. 1930.

welligen Bande, z. B. in Heptan von $\gamma = 0{\cdot}20$ bei $\lambda \sim 4200$ Å zunächst langsam, nach kürzeren Wellen zu aber rascher ansteigt zu $\gamma = 1{\cdot}11$ bei $\lambda \sim 2600$ Å. In den anderen benutzten Lösungsmitteln Äthanol, Methanol und Wasser verläuft der Anstieg ganz analog, nur mit dem Unterschied, dass die Werte im längerwelligen Ultraviolett kleiner, im kürzerwelligen dagegen grösser sind als in Heptan. Es wird der Verlauf der Photolyse in diesen Lösungsmitteln beschrieben. In wässeriger Lösung geht neben der Lichtreaktion eine Dunkelreaktion einher.

Konzentrationsänderungen um mehr als eine Zehnerpotenz waren in dem benutzten Konzentrationsintervall ohne wesentlichen Einfluss auf die Werte der Quantenausbeuten. Auch Temperaturänderungen zwischen $+5°$ und $+40°$ C ergaben keine anderen Resultate.

4. Einige bei der Arbeit bewährte Lichtfilterkombinationen für die wichtigsten ultravioletten Liniengruppen des Quecksilberbogens wurden angegeben.

Den Herren Prof. Dr. G. Bredig und Prof. Dr. W. Kuhn bin ich für freundliche Anregung und Beratung, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für Beschaffung von Mitteln zu bestem Dank verpflichtet.

Über die Struktur und den monomolekularen Zerfall der Moleküle N_2O und CO_2[1].

Von

Gerhard Herzberg.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 2. 32.)

Es wird gezeigt, dass die Moleküle N_2O und CO_2 im Grundzustand nicht ohne Elektronensprung (adiabatisch) in normale Atome bzw. Radikale dissoziiert werden können. Aus dem beobachteten Diamagnetismus beider Moleküle folgt nämlich, dass sie einen Singulettgrundzustand haben, während die aus normalen Teilen $[NO(^2\Pi) + N(^4S)$ bzw. $N_2(^1\Sigma) + O(^3P)$ und $CO(^1\Sigma) + O(^3P)]$ gebildeten Molekülzustände Triplettzustände sind. Der von Volmer und Mitarbeitern gefundene monomolekulare Zerfall des N_2O muss daher als Prädissoziation (Übergang in einen anderen Elektronenzustand) gedeutet werden. Die Tatsache, dass es sich dabei um eine Interkombination handelt, bewirkt eine verhältnismässig lange Lebensdauer, wie sie gerade von Volmer im Gegensatz zur adiabatischen Auffassung monomolekularer Reaktionen gefunden wurde. Ähnliches ist bei CO_2 zu erwarten. Ferner werden die ultravioletten Absorptionsspektren der beiden Moleküle qualitativ gedeutet. Daran schliessen sich einige Bemerkungen über die Bedeutung der Valenzstriche in diesen Molekülen.

Allgemeines über die Elektronenzustände und Dissoziationsvorgänge des N_2O.

Plyler und Barker[2]) haben kürzlich gezeigt, dass sich das ultrarote Absorptionsspektrum des N_2O weitaus am besten deuten lässt durch ein lineares Modell der Form $N—N—O$[3]). Diese Form ist auch mit chemischen Erfahrungen am besten verträglich[4]).

Auch über die Elektronenzustände und Dissoziationsvorgänge kann man beim N_2O zu einigen, wie es scheint wichtigen

[1]) Vorgetragen auf der Tagung des Gaues Niedersachsen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Braunschweig am 14. Februar 1932. [2]) E. K. Plyler und E. F. Barker, Physic. Rev. **38**, 1827. 1931. [3]) Dass das Molekül linear ist, folgt aus der Einfachheit der ultraroten Banden. Sie haben einfache P-, Q- und R-Zweige. [4]) Die in letzter Zeit mehrfach diskutierte Form $N—O—N$ ist schon rein chemisch wegen der leichten O-Abspaltung nicht sehr wahrscheinlich. Dagegen spricht auch, abgesehen von den Ultrarotbeobachtungen, das sicher vorhandene, wenn auch sehr kleine Dipolmoment.

Aufschlüssen gelangen, die sogar im wesentlichen von jeder speziellen Annahme über die geometrische Struktur desselben unabhängig sind.

Über die Systematik der Elektronenzustände mehratomiger Moleküle ist heute noch nicht viel bekannt. Das eine kann man aber jedenfalls sagen, dass im Falle kleiner Multiplettaufspaltung (kleine Ordnungszahl der beteiligten Atome) die Quantenzahl S (resultierenden Spinvektor) auch bei mehr als zweiatomigen Molekülen sinnvoll bleibt[1]). Bei linearen, mehratomigen Molekülen im besonderen haben auch die Quantenzahlen Λ und Ω der zweiatomigen Moleküle einen Sinn.

Voraussetzung für das Folgende ist, dass die magnetischen Eigenschaften eines mehratomigen Moleküls ebenso wie beim zweiatomigen[2]) wesentlich durch den Vektor S und eventuell auch Λ (bei linearen Molekülen) bedingt sind oder vielmehr nur, dass bei kleiner Multiplettaufspaltung (leichte Moleküle) diamagnetisch nur ein Singulettzustand ($S=0$) sein kann[3]). Dass diese Annahme berechtigt ist, ist wohl kaum zu bezweifeln. Sie wird auch dadurch bestätigt, dass die einzigen einfachen, mehratomigen Gase[4]), die sicher keinen Singulettgrundzustand haben, weil sie ungerade Elektronenzahlen haben, nämlich NO_2 und ClO_2, paramagnetisch sind, wenn auch bei NO_2 die Grösse des Paramagnetismus nicht mit der theoretisch beim linearen Modell zu erwartenden übereinstimmt.

Dies vorausgesetzt, folgt aus der Tatsache, dass N_2O normalen Diamagnetismus[5]) zeigt, dass der Elektronengrundzustand ein Singulettzustand ist ($S=0$), und zwar bei Annahme des linearen Modells $^1\Sigma$.

Daraus, dass die Quantenzahl S auch bei leichten mehratomigen Molekülen sinnvoll bleibt, ergibt sich, dass beim Zusammenführen zweier Atome bzw. Atomgruppen mit den Spinwerten S_1 und S_2 der Spinwert der entstehenden Molekülzustände S sich durch vektorielle Addition von S_1 und S_2 in der üblichen Weise ergibt[6]),

---

[1]) Vgl. F. Hund, Z. Astrophys. **2**, 217. 1931. [2]) Vgl. van Vleck, Physic. Rev. **29**, 727. 1927. **31**, 587. 1928. [3]) Natürlich kann eine Komponente eines Zustands mit $S \neq 0$ das magnetische Moment Null haben (z. B. der $^2\Pi_{1/2}$-Term des NO). Aber dann liegt in der Nähe (bei der gemachten Voraussetzung kleiner Multiplettaufspaltung) ein Term, für den das magnetische Moment nicht Null ist. Bei normaler Temperatur ist das Gas dann paramagnetisch. [4]) Bei zweiatomigen Molekülen ist diese Annahme bekanntermassen immer erfüllt (siehe van Vleck, loc. cit.). [5]) Landolt - Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. I. [6]) E. Wigner und E. E. Witmer, Z. Physik **51**, 859. 1928.

d. h. es ist $S = S_1 + S_2, S_1 + S_2 - 1, \ldots, |S_1 - S_2|$. Führt man nun ein normales N_2-Molekül ($^1\Sigma$) und ein normales O-Atom (^3P) adiabatisch zusammen, so kann sich danach sicher kein Singulettzustand ($S = 0$) ergeben. Da aber der Grundzustand des N_2O, wie oben gezeigt, wegen des Diamagnetismus ein Singulettzustand ist, folgt, dass man durch adiabatische Vergrösserung des Abstands $N-O$, d. h. ohne Elektronensprung, nicht normales N_2 und normales O erhält. Da N_2 im Grundzustand nur abgeschlossene Schalen hat, ist es ja auch sehr plausibel, dass ein herangeführtes normales O-Atom abgestossen und nicht angezogen wird. Führt man andererseits normales NO ($^2\Pi$) und normales N (^4S) zusammen, so kann sich ebenfalls kein Singulettzustand ergeben. Auch bei adiabatischer Lockerung der $N-N$-Bindung im Grundzustand des Moleküls ergeben sich also keine normalen Dissoziationsprodukte. Mindestens eines derselben ist angeregt[1]). Dieser Schluss ist unabhängig von jeder Annahme über die geometrische Struktur des N_2O-Moleküls.

Die Frage ist nun, welches die Dissoziationsprodukte bei adiabatischer Trennung der $N-O$- bzw. $N-N$-Bindung im Grundzustand des N_2O sind, wenn jeweils eines davon nicht normal sein kann. Um einen Singulettzustand des Moleküls zu ergeben, müssen die Dissoziationsprodukte jedenfalls gleiche Multiplizität haben. Der tiefste mögliche Zustand, der sich aus dem Grundzustand von N_2O bei adiabatischer Vergrösserung des $N-N$-Abstands ergeben kann, ist deshalb entweder $N(^2D) + NO(^2\Pi)$[2]) oder $N(^4S) + NO(^4\Sigma)$. Quartettzustände des NO sind bisher nicht bekannt. Als tiefster Term ist theoretisch $^4\Sigma$ zu erwarten. Da über seine energetische Lage nichts bekannt ist, nehmen wir der Einfachheit halber an, dass $N(^2D) + NO(^2\Pi)$ tiefer liegt, und dass der Grundzustand des N_2O adiabatisch in diesen Zustand übergeht. Dass er in einen höherliegenden Zustand der getrennten Teile übergeht, ist bei streng adiabatischer Zuordnung nicht anzunehmen, da Überschneidungen von Termen gleicher „Rasse", um die es sich hier wohl handeln würde, immer vermieden werden[3]).

---

[1]) Natürlich kann einer oder mehrere der aus normalem N und normalem NO sich ergebenden Elektronenzustände des N_2O stabil sein. Jedoch muss er höher liegen als der Grundzustand.

[2]) ^2D ist der tiefste Dublettzustand des N-Atoms.

[3]) J. v. Neumann u. E. Wigner, Physikal. Z. **30**, 467. 1929. Vgl. auch W. Heitler, Physikal. Z. **31**, 185. 1931.

Der tiefste mögliche Zustand der Dissoziationsprodukte, der sich aus dem Grundzustand von N_2O bei adiabatischer Vergrösserung des $N-O$-Abstands ergibt, ist $N_2(^1\Sigma)+O(^1D)$.

In Fig. 1 sind schematisch die energetischen Verhältnisse gezeichnet, und zwar unter a) die Energieniveaus für das Molekül und für grossen Abstand $N-N$, und unter b) für das Molekül und für grossen Abstand $N-O$[1]. Die Energie zur Abtrennung eines normalen O-Atoms ohne kinetische Energie ergibt sich aus der chemisch gemessenen Zersetzungswärme des N_2O ($2\,N_2O \rightarrow 2\,N_2+O_2+35$ kcal) und

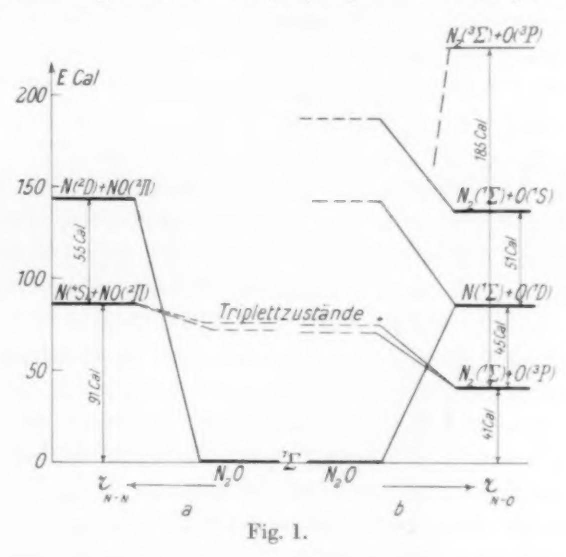


Fig. 1.

der Dissoziationswärme des O_2 (117·5 kcal) zu 41 kcal. Aus diesem Wert, der Dissoziationswärme des N_2 ($\sim$ 200 kcal) und der des NO ($\sim$ 150 kcal), ergibt sich für die Abtrennung des normalen N-Atoms 91 kcal.

Der wesentliche Schluss, zu dem wir oben gekommen sind, ist der, dass man adiabatisch, d. h. ohne Elektronensprung (sogar Änderung der Multiplizität) nicht vom Grundzustand des Moleküls zu normalem N_2+O oder zu normalem $N+NO$ kommen kann, dass also in der Fig. 1 die eingezeichneten Überschneidungen stattfinden, die, da es sich um Terme verschiedener Multiplizität und

[1] Es sind absichtlich keine Potentialkurven gezeichnet, um nicht den Anschein zu erwecken, dass über deren Verlauf Genaueres bekannt ist.

damit verschiedener Rasse handelt, nicht vermieden werden. Wie auch die Potentialkurven bzw. Flächen der betreffenden Zustände aussehen mögen, jedenfalls überschneiden sie sich. Ein Übergang von der einen in die andere kann nur durch Änderung der Multiplizität, d. h. durch Elektronensprung erfolgen.

Es ist anzunehmen, dass ein ^1D O-Atom von einem normalen N_2-Molekül auch zunächst abgestossen wird, da das N_2-Molekül im Grundzustand vollkommen edelgasähnlich ist, und dass erst bei kleinerem Abstand $N-O$ die Potentialkurve über ein Maximum in einen Anziehungsbereich übergeht. Dasselbe gilt für den ^1S-Zustand des O-Atoms. Anziehung auch bei grossem Abstand ist erst zu erwarten, wenn ein angeregtes N_2-Molekül im $^3\Sigma$-Zustand und ein normales $O\,^3P$-Atom zusammengeführt werden. Mit einigem Recht kann man wohl sagen, dass das Umklappen der Abstossung in Anziehung bei den beiden erstgenannten Zuständen darauf beruht, dass „eigentlich" eine Überschneidung mit dem zuletzt genannten Zustand vorlag, die aber dann wegen der gleichen Rasse der beteiligten Terme vermieden wird.

Der monomolekulare Zerfall des N_2O.

Volmer und Mitarbeiter[1]) haben einen thermischen monomolekularen Zerfall des N_2O gefunden und aus dem Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion eine Aktivierungswärme von 53 kcal abgeleitet. Diese Aktivierungswärme ist zwar wesentlich grösser als die Abtrennungsarbeit eines normalen O-Atoms [siehe Fig. 1[2])], aber doch noch wesentlich kleiner als die Mindestenergie zu radiabatischen Zerlegung des Grundzustands, d. h. in $N_2(^1\Sigma) + O(^1D)$. Der monomolekulare Zerfall des N_2O kann also nicht adiabatisch erfolgen, und daher auch nicht in klassischer Weise behandelt werden, etwa so wie es früher Polanyi und Wigner[3]) für gewisse monomolekulare Reaktionen getan haben. Es muss sich vielmehr um einen strahlungslosen Übergang aus dem Elektronengrundzustand in einen der angeregten Elektronenzustände des

[1]) M. Volmer und H. Kummerow, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 141. 1930. N. Nagasako und M. Volmer, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 414. 1930. [2]) Volmer und Kummerow haben umgekehrt früher aus diesem Wert der Aktivierungswärme unter der Annahme, dass er einer Abtrennung eines normalen O-Atoms ohne kinetische Energie entspricht, einen zu hohen Wert für die damals noch nicht genau bekannte Dissoziationswärme des O_2 abgeleitet. [3]) M. Polanyi und E. Wigner, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 439. 1928.

Moleküls handeln, die bei der Trennung zu normalen Teilen führen [$N_2(^1\Sigma) + O(^3P)$].

Wenn der Zerfall in klassischer Weise zu behandeln wäre, sollte ein einmal genügend aktiviertes Molekül nach einer Zeit von der Grössenordnung der Schwingungszeit, d. h. 10^{-13} bis 10^{-14} sec zerfallen, denn die Zeit, die bei einem nur aus 3 Atomen bestehenden Molekül verstreicht, bis die gesamte Schwingungsenergie durch Interferenz in einer Bindung lokalisiert ist[1]), ist praktisch von dieser Grössenordnung. Die Reaktion würde dann selbst bei sehr hohen Drucken noch nach der zweiten Ordnung verlaufen, da jedes einmal genügend aktivierte Molekül vor dem nächsten Zusammenstoss zerfällt, und würde von einer gewöhnlichen thermischen Dissoziation nicht zu unterscheiden sein. Nach der adiabatischen Vorstellung sollte man daher überhaupt bei Molekülen, die aus so wenig Atomen bestehen, einen monomolekularen Zerfall experimentell nicht feststellen können. Demgegenüber fanden Volmer und Kummerow experimentell, dass die Reaktion bei hohen Drucken wirklich nach der ersten Ordnung verläuft, dass es sich also wirklich um einen monomolekularen Zerfall handelt. Sie erhielten aus der Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit einen Wert von 10^{-10} sec für die Lebensdauer des aktivierten Moleküls. Es handelt sich also hier um eine ganz krasse Diskrepanz mit der Annahme, dass es sich um einen quasi adiabatisch verlaufenden Prozess handelt. Wenn man dagegen berücksichtigt, dass es sich, wie oben gezeigt, um einen strahlungslosen Übergang in einen anderen Elektronenzustand anderer Multiplizität handeln muss, d. h. um eine Prädissoziation[2]), ergibt sich sofort eine einfache Erklärung dieser Diskrepanz. Für solche strahlungslosen Übergänge gelten nämlich nach Kronig[3]) ganz ähnliche Auswahlregeln, wie für Übergänge mit Strahlung, unter anderen auch die, dass sich die Multiplizität nicht ändern darf. Wie bei Übergängen mit Strahlung treten aber auch ganz schwach (mit sehr geringer Übergangswahrscheinlichkeit)

---

[1]) Prädissoziation Fall II vgl. Anm. 2, S. 73 und 1, S. 74. [2]) Man hat drei Arten von solchen strahlungslosen Prozessen zu unterscheiden. I. Übergang in das Dissoziationskontinuum eines anderen Elektronenzustands. II. Prädissoziation durch Schwingung und III. Prädissoziation durch Rotation. Nach dem oben Gesagten handelt es sich beim Zerfall des N_2O um den Fall I, während es sich normalerweise bei monomolekularen Reaktionen um Fall II handelt (vgl. G. Herzberg, loc. cit., Anm. 3). [3]) R. de L. Kronig, Z. Physik **50**, 347. 1928. **62**, 300. 1930.

Interkombinationen auf[1]). Eine solche Interkombination muss es auch sein, die den strahlungslosen monomolekularen Zerfall des N_2O schon unterhalb der Grenze verursacht, bei der er auch adiabatisch, ohne Änderung des Elektronenzustands bzw. der Multiplizität stattfinden könnte. Die Seltenheit der Interkombination ist die Ursache der verhältnismässig grossen beobachteten Lebensdauer des aktivierten Moleküls, die so beträchtlich viel grösser ist als die klassisch berechnete[2]). Wenn alle Auswahlregeln für die Prädissoziation erfüllt sind, ist die Lebensdauer bis zum Zerfall von der Grössenordnung 10^{-12} sec. Wenn es sich dagegen wie hier um eine Interkombination handelt, kann sehr wohl die Lebensdauer auf 10^{-10} sec heraufgesetzt sein[3]). Bei weitem nicht jedesmal, wenn sich die im Molekül enthaltene Aktivierungsenergie zufällig durch Interferenz der Schwingungen in der $N-O$-Bindung konzentriert, tritt ein Zerfall ein, sondern nur durchschnittlich jedes tausendste Mal. Der Vorgang ist von dem des adiabatischen Zerreissens grundverschieden.

Zu beachten ist auch, dass im Prinzip ein solcher monomolekularer Zerfall, der wie hier auf einem strahlungslosen Übergang in einen anderen Elektronenzustand (Prädissoziation Fall I) beruht, auch bei zweiatomigen Molekülen möglich ist, während ein adiabatischer, klassischer Zerfall nach Polanyi und Wigner nur bei Molekülen mit mehr als 2 Atomen vorkommen kann und bei drei- und vieratomigen Molekülen, wie erwähnt, experimentell noch kaum beobachtbar ist.

Energetisch ist bei N_2O ein strahlungsloser Übergang in den, normalen Dissoziationsprodukten entsprechenden, Triplettzustand schon möglich, sobald die Schwingungsenergie des Moleküls grösser ist als 41 kcal (siehe Fig. 1). Tatsächlich ist aber die von Volmer und Mitarbeitern (siehe oben) bestimmte Aktivierungswärme um 12 kcal grösser. Diese Tatsache lässt sich leicht verstehen bei Berücksichtigung der Gültigkeit des Franck-Condon-Prinzips auch für strahlungslose Übergänge[4]): Im Augenblick des strahlungslosen Übergangs

---

1) Vgl. G. Herzberg, Ergebn. d. exakt. Naturw. **10**, 207. 1931.

2) Unmittelbar vor Absendung dieses Manuskriptes erhielt ich Kenntnis von einer gerade erschienenen Arbeit von H. Pelzer und E. Wigner (Z. physikal. Ch. (B) **15**, 445. 1932), in der in einer kurzen Anmerkung eine ähnliche Erklärung angedeutet wird.

3) Bei CO ist z. B. das Intensitätsverhältnis der einander entsprechenden $^1\Sigma \to {}^1\Pi$- und $^1\Sigma \to {}^3\Pi$-Absorptionsbanden etwa 1000 : 1.

4) Vgl. den Bericht des Verfassers, loc. cit.

müssen die Kernabstände für beide Elektronenzustände ungefähr gleich sein. Da aber der Zustand $N_2(^1\Sigma) + O(^3P)$ sicher ein Abstossungszustand ist, wird eine Gleichheit der Kernabstände mit denen im Grundzustand des N_2O erst bei höherer Energie als 41 kcal erreicht sein[1]). Der Unterschied zwischen Abtrennungsarbeit und Aktivierungswärme lässt sich also auch ohne weiteres verstehen. Die Überschussenergie wird beim Zerfall umgesetzt in Translationsenergie und eventuell auch in Schwingungsenergie des entstehenden N_2[2]). Bei der umgekehrten Reaktion, die allerdings praktisch nur im Dreierstoss erfolgen kann, besteht, obwohl sie exotherm ist, eine Aktivierungswärme von 12 kcal.

Bei vielen monomolekularen und bimolekularen Reaktionen kommt man nach Polanyi und Wigner, London, Eyring und Polanyi u. a. mit der adiabatischen Vorstellung aus. Die obigen Betrachtungen zeigen, dass dies beim monomolekularen Zerfall des N_2O nicht mehr möglich ist, dass es sich bei dieser Reaktion vielmehr um eine Prädissoziation, um einen strahlungslosen Interkombinationsübergang handelt, der ohne Elektronensprung (adiabatisch) nicht erfolgen kann. Es ist zu vermuten, dass auch in anderen Fällen diese nichtadiabatische Auffassung chemischer Reaktionen notwendig oder wenigstens auch möglich ist[3]).

Das ultraviolette Absorptionsspektrum des N_2O.

Das ultraviolette Absorptionsspektrum des N_2O ist von Leifson[4]) untersucht worden. Er fand bei Atmosphärendruck zwei ausgedehnte kontinuierliche Absorptionsbanden von 2000 bis 1680 Å und von 1550 Å bis an die Grenze des Schumann-Gebiets. Bei längeren Wellen ist N_2O vollkommen durchsichtig. Das ist zunächst bei der geringen Ab-

[1]) Man kann wohl grob qualitativ die Darstellung durch Potentialkurven, wie sie bei zweiatomigen Molekülen üblich ist, auch auf diesen Fall übertragen. Dann handelt es sich hier nach der vom Verfasser vorgeschlagenen Einteilung (loc. cit.) um Fall Ic. [2]) Selbstverständlich kann nicht das O-Atom allein gegen das benachbarte N-Atom schwingen, sondern es schwingt immer das ganze Molekül in den Normalschwingungen. Wenn die gesamte Schwingungsenergie des Moleküls grösser ist als die Aktivierungsenergie, kann durch Überlagerung der verschiedenen Schwingungen der N—O-Abstand gerade den notwendigen Wert erhalten, der zur Erfüllung des Franck-Condon-Prinzips notwendig ist. [3]) Vgl. hierzu auch J. Franck und E. Rabinowitsch, Z. Elektrochem. **36**, 794. 1930 und die neue Arbeit von F. London, Z. Physik **74**, 143. 1932. [4]) S. W. Leifson, Astrophys. J. **63**, 73. 1926.

spaltungswärme des O-Atoms etwas verwunderlich, steht aber in bester Übereinstimmung mit den obigen Überlegungen. Denn die angeregten Zustände, die der Abtrennung von normalem O entsprechen, sind Triplettzustände und kombinieren mit dem Grundzustand bestenfalls äusserst schwach. Wenn sich nicht aus $N(^2D)+NO(^2\Pi)$ ausser dem Grundzustand noch sehr stabile Singulett-Zustände ergeben, müssen die ersten starken Absorptionsstellen Übergängen in die Elektronenzustände entsprechen, die in der Grenze zu $N_2(^1\Sigma)+O(^1D)$ bzw. $O(^1S)$ gehen. Die langwelligen Grenzen, bei denen dies zuerst eintreten kann, ergeben sich aus dem Niveauschema Fig. 1 zu 3300 bzw. 2040 Å. Dass die beobachteten Absorptionen erst wesentlich kurzwelliger beginnen, ist in Übereinstimmung damit, dass es sich hier um Abstossungszustände handelt (s. o.), so dass die wahrscheinlichsten Übergänge einer Dissoziation mit grosser kinetischer Energie (eventuell Schwingungsenergie des N_2) entsprechen (50 kcal). Es ist zu erwarten, dass bei grossen absorbierenden Schichtdicken auch bei längeren Wellen noch ein Kontinuum auftritt, das der Dissoziation in normale Atome entspricht, aber wegen der Interkombination nur sehr schwach auftritt[1]). Praktisch ist jedenfalls eine primäre photochemische Dissoziation des N_2O in normales N_2 und normales O unmöglich. Mit merklicher Ausbeute lässt sich nur $N_2\,^1\Sigma$ und O im angeregten ^1D-Zustand oder höher angeregte Dissoziationsprodukte erhalten.

Diskussion von CO_2.

Eine ganz ähnliche Überlegung wie bei N_2O ist bei dem ebenfalls linearen CO_2 möglich, das übrigens auch dieselbe Elektronenzahl hat.

---

[1]) Verfasser ist augenblicklich mit einer Untersuchung der Absorptionsspektren von Gasen bei grosser Schichtdicke (25 m) beschäftigt, bei der unter anderen gerade nach solchen Interkombinationen gesucht werden soll.

Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen ist eine kurze Notiz von O. R. Wulf und E. H. Melvin (Physic. Rev. **39**, 180. 1932) über die Absorption von N_2O bei grosser Schichtdicke erschienen. Die Verfasser beobachteten eine kontinuierliche Absorption von 2300 Å ab. Ausserdem finden sie, dass unter dem Einfluss von Licht dieser Wellenlänge N_2O in NO und N zerlegt wird (Auftreten der NO Absorptionsbanden). Es muss sich dabei um einen Übergang in einen der Triplettzustände (also auch Interkombination) handeln, die zu normalem $N+O$ führen (s. Fig. 1a). Die Dissoziationsgrenzen aller Singulettzustände, die sich aus $N+NO$ ergeben liegen wesentlich höher als der Wellenlänge 2300 Å entspricht. Ein der Abtrennung eines normalen O-Atoms entsprechende schwache Absorption, wie sie oben vermutet wurde, ist von den genannten Verfassern nicht gefunden worden.

CO_2 ist ebenfalls diamagnetisch. Sein Grundzustand ist daher auch ein $^1\Sigma$-Zustand und es kann deshalb nicht adiabatisch in normales CO ($^1\Sigma$) und normales O (^3P) zerlegt werden. Fig. 2 gibt analog wie Fig. 1 bei grossem und kleinem Abstand $C—O$ die Energieniveaus. Die Überschneidung der Triplettzustände $CO(^1\Sigma) + O(^3P)$ mit dem Grundzustand des CO_2 ist wie bei N_2O als sicher anzusehen. Der erstere wird analog wie bei N_2O ein Abstossungszustand sein. Es ist also bei der Vereinigung von normalem CO und O selbst mit Elektronensprung (ohne diesen ist sie unmöglich) eine Aktivierungswärme zu überwinden[1]). Die adiabatische Abtrennung eines O-Atoms im Grundzustand des CO_2 führt wie bei N_2O zu $CO(^1\Sigma) + O(^1D)$, wenn nicht zu noch höheren Dissoziationsprodukten [$CO(^1\Sigma) + O(^1S)$ oder $CO(^3\Pi) + O(^3P)$]. Sehr wahrscheinlich wird auch hier ein ^1D- oder ^1S O-Atom bei grossem Kernabstand von $CO(^1\Sigma)$ mit seinen abgeschlossenen Schalen zunächst abgestossen und die Anziehung bei kleinerem Kernabstand rührt „eigentlich“ von einem der Zustände $CO(^3\Pi) + O(^3P)$ her.

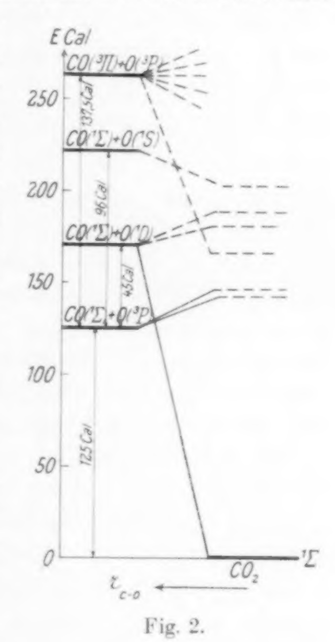


Fig. 2.

Wie bei N_2O sollte auch bei CO_2 ein monomolekularer Zerfall möglich sein, ebenfalls auf einem strahlungslosen Interkombinationsübergang (Prädissoziation) beruhend, und infolgedessen ebenfalls mit einer anormal grossen Lebensdauer des aktivierten Zustands. Jedoch ist die Aktivierungsenergie hier so gross (>125 kcal), dass die Reaktion erst bei so hohen Temperaturen merklich werden würde, bei denen das Gleichgewicht schon ganz auf der Seite des CO liegt, also gar kein CO_2 mehr vorhanden ist.

Das ultraviolette Absorptionsspektrum des CO_2 besteht nach Leifson (loc. cit.) aus diskreten Banden, die bei 1712 Å beginnen und

[1]) Eine solche Aktivierungswärme ist auch schon früher z. B. von Mecke (Z. physikal. Ch. (B) 7, 108. 1930) angenommen worden, aber ohne die obige Begründung und mit der Annahme, dass es sich um denselben Elektronenzustand handelt, dass der Übergang also adiabatisch erfolgen kann.

denen ein kontinuierliches Spektrum überlagert ist. Aus dem Schema der Fig. 2 ersieht man, dass an dieser Stelle ungefähr ein Kontinuum beginnen kann, das einer Abtrennung eines O-Atoms im ^1D-Zustand entspricht. Das der Abtrennung eines normalen O-Atoms entsprechende Kontinuum kann wie bei N_2O nur bei grossen absorbierenden Schichtdicken auftreten, was bisher noch nicht untersucht ist. Die diskreten Banden dürften dem Übergang in einen sich aus höher angeregten Atomen ergebenden stabilen Molekülzustand entsprechen[1].

Bedeutung der Valenzstriche CO_2 und N_2O.

Es ist in der letzten Zeit verschiedentlich versucht worden, den Valenzstrichen ausser ihrer Bedeutung für den Absättigungsmechanismus auch noch einen bestimmten Beitrag zur Bindungsfestigkeit zuzuschreiben. So hat MECKE[2]) z. B. die übliche Strukturformel des CO_2 $O=C=O$ so gedeutet, dass die Abtrennungsarbeiten der beiden O-Atome, auch wenn man sie nacheinander abtrennt[3]), gleich sein müssten, wenn nicht gleichzeitig vierwertiger in zweiwertigen Kohlenstoff umgewandelt würde. Unter dieser Annahme hat MECKE die Anregungsenergie des vierwertigen C-Atoms als Differenz des Doppelten der Dissoziationswärme des CO (mit zweiwertigem C) und der Summe der Abtrennungsarbeiten der beiden O-Atome vom CO_2 zu 100 kcal bestimmt[4]). Voraussetzung ist dabei, dass im CO wie im CO_2 zwei Valenzstriche (=) immer derselben Bindungsfestigkeit entsprechen [nämlich etwa 230 kcal[5])]. Diese Annahme kann aber nicht

[1]) W. WEIZEL hat bei einer Diskussion der obigen Überlegungen darauf hingewiesen, dass sich in ähnlicher Weise auch gewisse andere photochemische Dissoziationsprozesse, die vielleicht zunächst möglich erscheinen könnten, ausschliessen lassen, z. B. die primäre photochemische Zersetzung von H_2O, H_2S usw. in normales H_2 und normales O, S usw.

[2]) R. MECKE, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 108. 1930.

[3]) Im fertigen Molekül ist die Bindungsfestigkeit beider O-Atome sehr wahrscheinlich gleich, ebenso die Abtrennungsarbeit bei gleichzeitiger Abtrennung.

[4]) Nach freundlicher persönlicher Mitteilung von Herrn Prof. MECKE hält er selbst den obigen Schluss nicht mehr aufrecht. Ich habe ihn trotzdem hier erwähnt, weil der MECKEsche Wert für die Anregungsenergie des vierwertigen Kohlenstoffs und auch die genannte Schlussweise verschiedentlich in der Literatur benutzt worden sind.

[5]) Diese Annahme ist schon deshalb unwahrscheinlich, weil die Dissoziationswärme des CO und auch seine Elektronenstruktur eher einer dreiwertigen Bindung entspricht (vgl. G. HERZBERG, Z. Physik **57**, 601. 1929), wie auch MECKE annimmt.

richtig sein, denn es ist von vornherein zu erwarten, dass die Anwesenheit eines dritten Atoms (O) die Abtrennungsarbeit zweier anderer (C—O) stark ändert, auch ohne Änderung der Wertigkeit. Tatsächlich sieht man aus Fig. 2, dass zur Abtrennung eines O-Atoms vom CO_2 in der Weise, dass ein CO-Molekül mit zwei freien Valenzen (vierwertiges C) zurückbleibt, $125 + 137 = 262$ kcal erforderlich sind, während die Dissoziation des entsprechenden Zustands von $CO(^3\Pi)$ mit vierwertigem C und zweiwertiger Bindung nur 147 kcal erfordert. Wegen dieser starken Beeinflussung der Bindung zweier Atome durch dritte Atome erscheint die Annahme, dass jedem Valenzstrich in einem mehratomigen Molekül (auch wenn es sich nur um Valenzstriche zwischen gleichen Atomen handelt wie hier) eine bestimmte Abtrennungsarbeit entspricht, zum mindesten äusserst problematisch[1]. Die Anregungsenergie des vierwertigen C-Atoms (^5S) kann jedenfalls auf diese Weise nicht ermittelt werden, um so mehr, als theoretisch auch noch keineswegs klar ist, wie die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs zu verstehen ist[2].

Dieselbe Problematik der Valenzstriche ergibt sich bei N_2O. Von Plyler und Barker (loc. cit.) ist die Strukturformel $N \equiv N = O$ vorgeschlagen worden. Doch erscheint ein fünfwertiges N-Atom theoretisch hier sehr unwahrscheinlich, da es sich nicht um eine Ionenverbindung handelt. Eher möglich erscheint die Form N—$N = O$, da die adiabatische Abtrennung ein N-Atom im ^2D-Zustand ergibt, d. h. nach der Heitler-Londonschen Vorstellung in einem einwertigen Zustand. Auch hier ist aber eine starke Beeinflussung der Festigkeit einer Bin-

[1]) Anders scheint es nach Mecke (Leipziger Vorträge **1931**) mit den harmonischen Bindungskonstanten im fertigen Molekül zu sein, die ohne Berücksichtigung des anharmonischen Gliedes, das für die Grösse der Abtrennungsarbeit wesentlich ist, ausgerechnet sind. [2]) W. Heitler und der Verfasser hatten früher (Z. Physik **53**, 52. 1929) aus den empirisch beobachteten Dissoziationsarbeiten des CN im normalen und angeregten Zustand eine Anregungsenergie von 37 kcal für den vierwertigen ^5S-Zustand des C-Atoms abgeleitet. Es scheint heute, dass die Genauigkeit der empirischen Daten damals überschätzt wurde, und dass die Anregungsenergie der Dissoziationsprodukte bei CN auch 57 cal sein kann, was nicht einem angeregten C, sondern einem angeregten N entsprechen würde, so dass nicht, wie damals angenommen, sich auf diese Weise eine Bestätigung der Annahme ergibt, dass ein normales CN-Molekül aus einem ^5S C-Atom entsteht, und dass dies der vierwertige Zustand des C-Atoms ist.

dung durch das dritte Atom vorhanden, wie man durch Vergleich der Abtrennungsarbeiten eines N- oder O-Atoms von N_2O (siehe Fig. 1) mit der Dissoziationswärme von N_2 (200 kcal) und NO (150 kcal) sieht. Auch hier sollte man daher einer chemischen Strukturformel keine über die Aussage über die geometrische Struktur und die Absättigung hinausgehende Bedeutung beilegen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich aufrichtig für ein Forschungsstipendium, das ich im vergangenen Jahre inne hatte.

Darmstadt, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.
Februar 1932.
